

ORSAY
serie A
n° d'Ordre 601

Contribution à l'étude thermodynamique du protoxyde de fer
et des Oxydes de tungstène $W_{18}O_{49}$ et $W_{20}O_{58}$

**Articles principaux recouvrant en partie
la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques**

enregistrée au C.N.R. S. sous le N° AO 4126

par

Jean Francis Marucco

obtenue le 17 mars 1970 à la Faculté des Sciences d'Orsay
devant le jury

M. Benard président

M. Dode examinateurs

M. Mazieres

M. Gerdanian

ORSAY
serie A
n° d'Ordre 601

Contribution à l'étude thermodynamique du protoxyde de fer
et des Oxydes de tungstène $W_{18}O_{49}$ et $W_{20}O_{68}$

Articles principaux recouvrant en partie
la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques

enregistrée au C.N.R.S. sous le N° AO 4126

par

Jean Francis Marucco

soutenue le 17 mars 1970 à la Faculté des Sciences d'Orsay
devant le jury

M. Benard président

M. Dode examinateurs

M. Mazieres

M. Gerdanian



N° 129. — DÉTERMINATION DES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES DE MÉLANGE DE L'OXYGÈNE DANS LE PROTOXYDE DE FER A 1 075 °C.

I. — Mesures directes des enthalpies molaires partielles de mélange de l'oxygène à l'aide d'un microcalorimètre à haute température de type Tian-Calvet,

par Jean-Francis MARUCCO, Paul GERDANIAN et Maurice DODÉ.

(Laboratoire de Chimie Thermodynamique. Faculté des Sciences, Orsay.)

(Manuscrit reçu le 9.12.69.)

SOMMAIRE

Nous avons mesuré les enthalpies molaires partielles de mélange de l'oxygène $h_{O_2}^M$ dans le protoxyde de fer, à 1 075 °C, à l'aide d'un microcalorimètre à haute température de type TIAN-CALVET.

Dans le domaine d'homogénéité du protoxyde — $h_{O_2}^M$ croît de 120 à 134 Kcal, passe par un maximum, puis décroît très légèrement. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec les valeurs calculées par d'autres auteurs.

SUMMARY

We have measured the partial molar enthalpies of mixing of oxygen $h_{O_2}^M$ in « FeO » at 1 075 °C using a high temperature microcalorimeter of a TIAN-CALVET type.

In the homogeneity range of « FeO », — $h_{O_2}^M$ increases from 120 to 134 Kcal, passes through a maximum and then decreases slightly. We have compared our experimental results with the values calculated by others authors.

Introduction.

Nous avons effectué cette étude calorimétrique en vue de compléter les données thermodynamiques relatives au protoxyde de fer, dont on disposait déjà, chose qui était tout à fait nécessaire si l'on voulait qu'il soit possible d'effectuer un choix motivé entre les différents modèles de thermodynamique statistique qui ont été proposés ou qui le seront ultérieurement, pour représenter le comportement de cet oxyde non-stœchiométrique.

Rappelons que chacun de ces modèles se ramène à une collection d'hypothèses explicites ou non, permettant de calculer, grâce aux techniques de la mécanique statistique, les fonctions thermodynamiques désirées, dont les plus importantes sont dans le cas des oxydes non-stœchiométriques $s_{O_2}^M$, $h_{O_2}^M$ et $g_{O_2}^M$ entropie, enthalpie et énergie libre molaires partielles de mélange de l'oxygène dans ces oxydes. La confrontation entre les valeurs calculées ($s_{O_2}^M$)_c, ($h_{O_2}^M$)_c, ($g_{O_2}^M$)_c et expérimentales ($s_{O_2}^M$)_{exp}, ($h_{O_2}^M$)_{exp}, ($g_{O_2}^M$)_{exp} permet de vérifier la validité du modèle de départ.

On pourrait penser que pour faire un choix entre

différents modèles, une confrontation entre les seules fonctions calculées et expérimentales ($g_{O_2}^M$)_c et ($g_{O_2}^M$)_{exp} puisse suffire, étant donné que $g_{O_2}^M$ (O/Met, T) contient toute l'information thermodynamique nécessaire. Cette manière d'opérer semblerait s'imposer d'autant plus que ($g_{O_2}^M$)_{exp} est une grandeur directement mesurable; en effet ($g_{O_2}^M$)_{exp} = RT log P_{O₂} et il existe depuis longtemps des techniques expérimentales permettant de mesurer la pression partielle d'oxygène P_{O₂} en équilibre avec les oxydes non-stœchiométriques. En fait la pratique des modèles de thermodynamique statistique, plus particulièrement dans le cas des oxydes UO_{2+x} qui servent de véritable banc d'essai pour les techniques d'études des oxydes non-stœchiométriques, tant théoriques qu'expérimentales, indique qu'il est indispensable d'effectuer la confrontation au niveau de deux des fonctions $g_{O_2}^M$, $h_{O_2}^M$ et $s_{O_2}^M$. Cette nécessité résulte d'une particularité commune à tous les modèles exploités actuellement. Les hypothèses utilisées portent en effet soit exclusivement sur $s_{O_2}^M$ (groupe I) soit exclusivement sur $h_{O_2}^M$ (groupe II) si bien que ces deux groupes sont indépendants, en ce sens que toute modification de (I) influe sur $s_{O_2}^M$, mais non sur $h_{O_2}^M$ et que de même toute modification de (II) influe exclusivement sur $h_{O_2}^M$. Cette indépendance entraîne certaines possibilités de compensation: on peut en effet avoir ($s_{O_2}^M$)_c ≠ ($s_{O_2}^M$)_{exp} et ($h_{O_2}^M$)_c ≠ ($h_{O_2}^M$)_{exp} sans que cela entraîne nécessairement: ($g_{O_2}^M$)_c ≠ ($g_{O_2}^M$)_{exp}, les insuffisances de (I) se trouvent compensées par celles de (II). On pourrait penser qu'une telle éventualité est extrêmement rare. En fait c'est le cas de tous les modèles publiés, lesquels comportent délibérément des hypothèses extrêmement simplificatrices qui cependant permettent le calcul de ($g_{O_2}^M$)_c très proche de ($g_{O_2}^M$)_{exp}. Dans de tels cas de compensation, toute ambiguïté est évidemment levée si on peut confronter en outre par exemple ($h_{O_2}^M$)_c avec ($h_{O_2}^M$)_{exp}.

Pour ce faire, il est nécessaire de disposer de valeurs expérimentales précises de ($g_{O_2}^M$)_{exp} et ($h_{O_2}^M$)_{exp}. Il était possible depuis longtemps d'obtenir des valeurs relativement sûres de ($g_{O_2}^M$)_{exp}; mais tel n'était pas le cas pour ($h_{O_2}^M$)_{exp} jusqu'à une date

très récente. On ne savait, en effet déterminer $(h_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ que de manière indirecte, par dérivation de $(g_{O_2}^M)_{\text{exp}}$:

$$(h_{O_2}^M)_{\text{exp}} = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left[\frac{(g_{O_2}^M)_{\text{exp}}}{T} \right] O/\text{Met} \quad (\text{I})$$

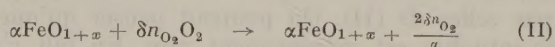
Or il est difficile d'évaluer la précision que l'on obtient pour $(h_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ calculé de cette manière, car l'imprécision sur $(g_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ (O/Met, T) est en général mal connue, mais force est de constater que pour la plupart des oxydes non-stœchiométriques suffisamment étudiés pour que l'on dispose de valeurs de $(g_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ et $(h_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ obtenues indépendamment par divers auteurs, alors que les valeurs de $(g_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ sont voisines, celles de $(h_{O_2}^M)_{\text{exp}}$, toujours calculées par (I), sont par contre très différentes. C'est le cas des résultats de ATLAS (1) et de MARKIN (1) pour les oxydes PuO_{2-x} , de ceux de HAGEMARK (2) et de MARKIN et BONES (3) pour les oxydes UO_{2+x} avec $2 < 2+x < 2,01$ et enfin des résultats de RACCAH, KLEMAN et VALLET (4) de DARKEN et GURRY (5) de ACKERMANN et SANDFORD (6) et de FENDER et RILEY (7) pour les oxydes FeO_{1+x} .

Nous pensons que cette situation résulte du fait que $(h_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ est une grandeur dérivée et que le meilleur moyen d'obtenir des valeurs sûres de $(h_{O_2}^M)_{\text{exp}}$ est de les mesurer directement. C'est ce qu'il est possible de faire pour les oxydes non-stœchiométriques grâce aux techniques que nous avons mises au point et qui mettent en œuvre un micro-calorimètre à haute température du type TIAN-CALVET.

Nous avons déjà appliqué cette méthode aux oxydes FeO_{1+x} à 800 °C (8) et UO_{2+x} à 1100 °C (9). Nous présentons ici les résultats obtenus sur FeO_{1+x} à 1075 °C.

A. — Principes des mesures.

Le principe est le même quel que soit l'oxyde considéré. Nous envoyons de petites quantités d'oxygène δn_{O_2} sur l'échantillon placé dans une nacelle d'aluminé, sous vide dans le tube laboratoire à l'intérieur du calorimètre. La réaction qui se produit peut s'écrire :



A chaque introduction d'oxygène il se dégage une petite quantité de chaleur δq que nous mesurons. La réaction se produit dans une enceinte de volume constant, celui du tube laboratoire et du dispositif d'introduction d'oxygène. Dans ces conditions, les calculs s'effectuent d'une manière analogue à celle utilisée lors des mesures à la bombe calorimétrique. Si on désigne par ΔU et ΔH l'énergie interne et l'enthalpie de formation de αFeO_{1+x} à partir de fer et d'oxygène, les variations d'énergie interne et d'enthalpie pour la réaction (II) qui se

produit dans l'enceinte de volume constant seront $\delta \Delta U_{\text{TV}}$ et $\delta \Delta H_{\text{TV}}$ et nous aurons :

$$\delta \Delta H_{\text{TV}} = \delta \Delta U_{\text{TV}} - \delta n_{O_2} RT$$

L'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène que nous voulons mesurer est par définition :

$$h_{O_2}^M = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_{O_2}} \right)_{T, P, n_{Fe}}$$

n_{Fe} étant le nombre d'atomes gramme de fer.

Or :

$$h_{O_2}^M \# \frac{\delta \Delta H_{\text{TV}}}{\delta n_{O_2}} \# \frac{\delta \Delta H_{\text{TV}}}{\delta n_{O_2}}$$

donc :

$$h_{O_2}^M \# \frac{\delta \Delta U_{\text{TV}}}{\delta n_{O_2}} - RT$$

Si on montre que $\delta \Delta U_{\text{TV}}$ est très peu différent de la quantité de chaleur que nous mesurons — δq , nous aurons :

$$h_{O_2}^M \# - \frac{\delta q}{\delta n_{O_2}} - RT$$

La détermination de $h_{O_2}^M$ consiste donc, d'une part, de mesurer δq , d'autre part à vérifier que $\delta q \# -\delta \Delta U_{\text{TV}}$.

B. — Produits de départ.

Les échantillons de FeO ont été préparés par oxydation directe, contrôlée à la thermobalance de plaquettes de fer JOHNSON-MATTHEY, ayant un taux d'impuretés détectables spectroscopiquement inférieur à $15 \cdot 10^{-6}$. Ce fer est oxydé sous pression de 1 mmHg jusqu'à la composition O/Fe = 1,1, puis le protoxyde est maintenu à 1075 °C pendant 15 h au moins de manière à obtenir une bonne homogénéisation de la phase solide; sa composition est finalement ajustée, à l'aide de mélanges gazeux oxydo-réducteurs CO — CO₂ convenables, à la valeur désirée, qui est en général la limite d'homogénéité (O/Fe)_{li} du protoxyde du côté fer. Cette valeur limite a été mesurée d'une part en utilisant la méthode des équilibres physico-chimiques entre une phase gazeuse oxydo-réductrice CO — CO₂ et un protoxyde, et d'autre part par des expériences de transfert contrôlé (10); les résultats obtenus sont tout à fait concordants et la valeur moyenne trouvée est (O/Fe)_{li} = 1,0450. Le produit est alors trempé sous vide. Les plaquettes de FeO utilisées ont une épaisseur de 0,3 à 0,4 mm pour les études au micro-calorimètre et de 0,8 mm pour l'étude cinétique. La mesure de leur surface spécifique, effectuée par adsorption de Krypton, suivant la méthode BET, montre qu'elle est inférieure à 0,01 m²/g. L'examen au microscope, après un léger polissage suivi d'une brève attaque à l'acide chlorhydrique dilué, montre que ces échantillons sont compacts, sans fissures, ni porosité et qu'ils sont constitués de gros grains dont les sections apparentes ont une surface de l'ordre de 1 mm².

C. — Étude cinétique.

Nous avons vu que les quantités de chaleur mesurées δq ne peuvent être utilisées pour calculer ΔU_{TV} que si on démontre que $\delta q \neq -\delta \Delta U_{\text{TV}}$. Il en sera bien ainsi, si 15 mn après l'envoi d'une petite quantité d'oxygène, durée au delà de laquelle nous l'observons plus aucun effet thermique (cf. § E-1) le protoxyde est suffisamment homogène pour que la quantité de chaleur restant à dégager ou à absorber pour parfaire cette homogénéité soit négligeable.

Afin de voir s'il en est bien ainsi, nous avons effectué des mesures de cinétique d'oxydation, à 1 075 °C, sur des plaquettes de FeO, à l'aide de mélanges oxydo-réducteurs CO — CO₂, par thermogravimétrie, en utilisant le dispositif expérimental décrit plus loin (II^e partie). Nous avons choisi des plaquettes de 0,8 mm d'épaisseur de manière à ce que l'oxydation ne soit pas trop rapide et que nous puissions faire des mesures suffisamment précises.

L'échantillon étant en équilibre avec un 1^{er} mélange CO — CO₂, nous en envoyons un second plus oxydant et nous mesurons les temps nécessaires pour que les augmentations de poids observées M_t soient égales à différents pourcentages de l'augmentation de poids finale M_∞ .

Pour interpréter les résultats nous admettons que la diffusion de l'oxygène aux joints de grains ne joue qu'un rôle négligeable, ce qui est tout à fait acceptable car nos échantillons sont constitués de monocristaux relativement gros. Il est alors possible de calculer le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène $\tilde{D}$, si l'on fait l'hypothèse que la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde est le processus limitant la vitesse de réaction, ce qui entraîne que la surface de l'oxyde est constamment en équilibre avec la phase gazeuse CO — CO₂ imposée et donc de composition constante égale à la composition finale de l'oxyde (annexe I).

Pour les plaquettes utilisées nous avons constaté que $(M_t/M_\infty) = 0,98$ après 54 mn de réaction, d'où l'on peut conclure que la composition au centre de l'échantillon diffère alors de seulement 3 % de la composition finale. On peut en déduire, puisqu'il n'y a pas de porosité ouverte, que dans le cas d'une réaction avec O₂, ce même écart de composition sera obtenu après seulement 15 mn de réaction (annexe I).

On peut démontrer (annexe II) que la quantité de chaleur qui reste alors à dégager, ou à absorber, est inférieure à 1/100 000 de la quantité de chaleur à mesurer.

Il ne fait donc pas de doute que $\delta q \neq -\delta \Delta U_{\text{TV}}$ pour les échantillons de 0,8 mm d'épaisseur. Ce même résultat est *a fortiori* valable pour les plaquettes d'oxyde de 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur effectivement utilisées au microcalorimètre.

Si la diffusion de l'oxygène n'est pas le processus qui impose la vitesse de réaction, dans le cas des réactions avec CO — CO₂, ainsi que nous l'avons admis plus haut, la valeur de $\tilde{D}$ calculée sera trop petite et les conclusions précédentes seront *a fortiori* vérifiées.

D. — Mesures de δq .

Ces mesures sont faites à l'aide d'un microcalorimètre de type TIAN-CALVET, fonctionnant à 1 075 °C. Cet appareil a déjà été décrit antérieurement (⁸, ⁹). Précisons simplement que nous avons opéré avec une sensibilité de 25.10⁻⁶ cal/mm/s, sensibilité qui peut être aisément doublée, sans que pour autant le zéro de l'appareil cesse d'être remarquablement rectiligne, avec cependant parfois une légère dérive de 1 à 2 mm en quelques heures.

1^o Étalonnage et coefficient d'étalonnage.

Pour déterminer δq , nous mesurons la surface s du thermogramme correspondant au dégagement de chaleur. Nous avons $\delta q = ks$, k étant le coefficient d'étalonnage de l'appareil. Pour le mesurer, nous devons utiliser une réaction connue qui se déroule dans des conditions aussi voisines que possible de celles de l'oxydation de FeO. Nous avons choisi la réaction d'oxydation du dioxyde d'uranium UO_{2+ ∞} que nous avons déjà étudiée au microcalorimètre (⁸, ⁹) et qui se montre parfaitement bien convenir pour des étalonnages chimiques aux températures élevées.

Nous utilisons comme produit de départ de l'UO₂ fondu et nous traçons la courbe $\frac{s}{\delta n_{\text{O}_2}}$ (O/U); la connaissance de $h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ pour une valeur particulière de $h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ de la composition (O/U)₁, nous permet de déterminer le coefficient d'étalonnage par la relation :

$$h_{\text{O}_2}^{\text{M}}(\text{O/U})_1 = -k \frac{s}{\delta n_{\text{O}_2}}(\text{O/U})_1 - RT$$

Nous avons choisi la composition (O/U)₁ = 2,020 pour laquelle les valeurs de $h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ sont suffisamment bien connues en fonction de la température pour que nous puissions adopter

$$h_{\text{O}_2}^{\text{M}}(\text{O/U} = 2,02) = -61,8 \text{ kcal. à } 1\,075 \text{ °C } (2, 3).$$

Nous nommerons le coefficient ainsi déterminé, coefficient d'étalonnage chimique k_c .

2^o Étalonnage des tubes de silice transparente.

Nous avons choisi pour tubes laboratoires des tubes de silice transparente, car ils sont remarquablement étanches et ne craignent pas les chocs thermiques, ce qui permet de les introduire et de les retirer rapidement du calorimètre. Ils présentent cependant un grave inconvénient. Nous avons en effet constaté que si le coefficient k_c reste pratiquement constant durant plusieurs jours lorsque le tube laboratoire demeure en place, il subit par contre de brusques variations chaque fois que le tube est retiré et réintroduit dans le microcalorimètre. Nous pensons que ces modifications de k_c sont dues à la dévitrification de la silice, qui se produit lente-

ment à la température de travail, mais qui s'accélère au cours des brutales variations de température. Dans ces conditions, il est nécessaire d'étalonner avec UO_{2+x} chaque tube laboratoire immédiatement après chaque série de mesures sur FeO . Cette manière de faire est très longue et surtout très délicate à mettre en œuvre, et nous avons trouvé préférable d'opérer par l'intermédiaire d'un coefficient d'étalonnage électrique par effet JOULE : k_e .

Nous savons bien qu'en général k_e est différent de k_c ⁽⁸⁾, mais nous avons observé que le rapport $\rho = k_c/k_e$ reste constant pour un tube laboratoire donné. Si l'on remarque que k_e est beaucoup plus facilement mesurable que k_c , on peut en conclure qu'il est préférable, après les mesures sur FeO , de déterminer k_e , puis d'en déduire $k_c = \rho k_e$, ce qui nécessite la mesure préalable de ρ .

Mesure de ρ .

Nous avons tout d'abord réalisé un montage permettant d'effectuer successivement la mesure de k_c avec un échantillon d'oxyde UO_{2+x} et celle de k_e , avec un dispositif d'étalonnage électrique par effet JOULE, sans qu'il soit nécessaire de toucher au tube laboratoire. Malheureusement nous n'avons pas été capables, malgré tous nos efforts, de mesurer k_c de cette manière, car à chaque introduction d'oxygène il se produit de brusques décalages du zéro et les thermogrammes obtenus sont tout à fait inexploitable. Nous n'avons pas actuellement d'explication satisfaisante de ces phénomènes perturbateurs dont nous savons cependant qu'ils sont certainement liés à la présence des fils de sortie de la résistance d'étalonnage.

Nous avons alors procédé de la manière suivante : nous mesurons tout d'abord k_e , puis après avoir introduit de l'azote dans le tube laboratoire, et sans bouger celui-ci, nous retirons l'échantillon d' UO_{2+x} et nous installons aussitôt le dispositif d'étalonnage par effet JOULE. Nous mesurons le coefficient k_e sous la pression atmosphérique, car nous avons remarqué que s'il varie beaucoup avec la pression P , qui règne dans le tube laboratoire lorsque celle-ci est inférieure à quelques mm de Hg, par contre il reste pratiquement constant pour $P \neq 1$ atm.

Nous avons effectué de cette manière trois séries de mesures de ρ . Les valeurs de k_e indiquées sont des moyennes sur une dizaine de mesures. Pour chacune d'elles, la puissance fournie était de 0,023 20 cal/s et les durées de passage du courant de 30,0 s.

Nous pouvons adopter $\bar{\rho} = 1,005 \pm 0,005$.

E. — Résultats expérimentaux.

1^o Protocole expérimental.

Pour chaque expérience, nous utilisons une plaquette de FeO dont le poids est voisin de 150 mg. Après une cuisson sous atmosphère d'argon, pendant 15 h, dans le microcalorimètre, permettant d'obtenir un échantillon homogène, nous faisons ensuite le vide dans le tube laboratoire. Les quantités d'oxygène introduites sont d'environ $4 \cdot 10^{-6}$ mole, ce qui correspond à des variations de composition $(\text{O}/\text{Fe}) = 0,005$ 0.

L'oxygène est très rapidement consommé, en moins de deux minutes et nous ne détectons plus de dégagement de chaleur 15 mn après l'introduction de l'oxygène. La quantité de chaleur mesurée est de l'ordre de 0,5 calorie.

2^o Résultats.

Nous avons effectué tout d'abord trois séries d'expériences, dans le but de nous assurer d'une valeur précise de $h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ pour une composition particulière de l'oxyde. Nous avons choisi $\text{O}/\text{Fe} = 1,138$ 0, valeur correspondant à une zone de composition pour laquelle $-h_{\text{O}_2}^{\text{M}}$ (O/Fe) est pratiquement linéaire et de pente très faible. Chacune de ces trois séries se termine par les opérations de mesures de k_e permettant de calculer k_c ainsi qu'il est indiqué

plus haut (§ D-2). Nous traçons la courbe $\frac{s}{\delta n_{\text{O}_2}} (\text{O}/\text{Fe})$ et nous déterminons :

$$\frac{s}{\delta n_{\text{O}_2}} (\text{O}/\text{Fe} = 1,138 \text{ 0}) \quad \text{d'où} \quad -h_{\text{O}_2}^{\text{M}} (\text{O}/\text{Fe} = 1,138 \text{ 0})$$

Les résultats sont réunis dans le tableau II.

Nous avons adopté

$-h_{\text{O}_2}^{\text{M}} (\text{O}/\text{Fe} = 1,138 \text{ 0}) = 130,7$ Kcal à 1 075 °C. Nous pourrions alors dans toutes les séries suivantes nous dispenser d'effectuer les opérations particulières de mesure de k_e , les k_c correspondants se déduisant simplement de la mesure de k_e et de $\frac{s}{\delta n_{\text{O}_2}} (\text{O}/\text{Fe} = 1,138 \text{ 0})$.

Nous avons, ensuite, effectué trois expériences (séries 1, 2 et 3) en prenant comme produit de départ du protoxyde dont la composition est (O/Fe) , Nous avons reporté les points expérimentaux sur la figure 1.

TABLEAU I

Série	$\frac{s}{\delta n_{\text{O}_2}} \left(\frac{\text{O}}{\text{U}} = 2,02 \right) \left\{ \begin{array}{l} s \text{ en mm}^2 \\ \delta n_{\text{O}_2} \times 10^6 \text{ mole} \end{array} \right.$	$k_c (\text{cal}/\text{mm}^2)$	$k_e (\text{cal}/\text{mm}^2)$	ρ
1	59,2	$99,87 \cdot 10^{-3}$	$98,87 \cdot 10^{-3}$	1,010 0
2	58,0	$101,93 \cdot 10^{-3}$	$101,30 \cdot 10^{-3}$	1,006 2
3	65,2	$90,69 \cdot 10^{-3}$	$90,75 \cdot 10^{-3}$	0,999 3

TABEAU II

Série	$k_e(10^6)$	$k_o = \rho k_e(10^6)$	$\frac{s}{\delta n_{O_2}} (O/Fe = 1,138\ 0)$ (mm ³ /mole)	$\frac{s}{\delta n_{O_2}} \times k_e$ (cal)	$-h_{O_2}^M (O/Fe = 1,138\ 0)$
1	92,74	93,21	138,0.10 ⁷	128 630	131 300 cal
2	87,65	88,09	145,2.10 ⁷	127 910	130 500 cal
3	92,02	92,49	138,0.10 ⁷	127 640	130 300 cal

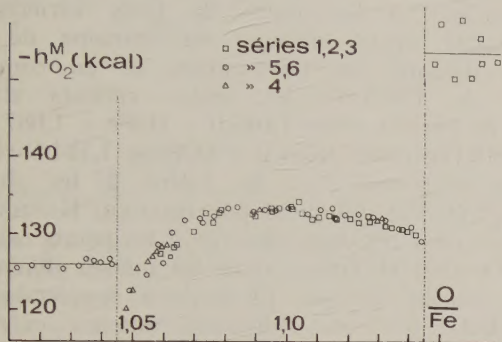


Fig. 1.

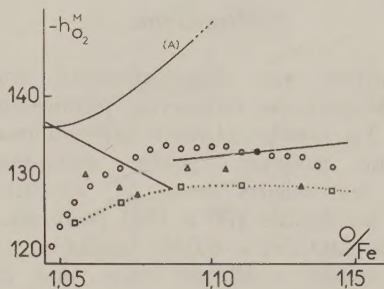


Fig. 2.

○ : nos points expérimentaux.
Courbe (A) : ACKERMANN et SANDFORD.
Points □ : DARKEN et GURRY.
Points Δ : FENDER et RILEY.
Les droites représentent les prévisions de RACCAH, KLEMAN et VALLET.

La courbe $-h_{O_2}^M(O/Fe)$ est caractérisée par une première partie ascendante suivie d'un maximum peu marqué et d'une légère décroissance finale. Il apparaît une forte discontinuité pour une composition très voisine de la composition limite $(O/Fe)_{l_2} = 1,144\ 5$ du domaine FeO, côté magnétite à 1 075 °C, limite que nous avons déterminée en utilisant les deux méthodes citées précédemment (§ B). La valeur mesurée $-h_{O_2}^M$ pour $(O/Fe) > (O/Fe)_{l_2}$ est voisine de 154 Kcal ce qui est proche de la valeur calculée à partir des données thermodynamiques d'ELLIOT et GLEISER ⁽¹¹⁾, en supposant la formation de Fe₃O₄ à partir de protoxyde limite, côté magnétite.

Pour préciser l'allure de la courbe $-h_{O_2}^M(O/Fe)$ au voisinage de $(O/Fe)_{l_1}$, nous avons préparé un échantillon de taille plus importante que les précédents, de même épaisseur, et de composition de départ très voisine de $(O/Fe)_{l_1}$, permettant d'obtenir un plus grand nombre de points expérimentaux dans ce domaine de composition et de nous rapprocher davantage de la limite. Nous confirmons avec cette série 4 (points Δ, fig. 1) que $-h_{O_2}^M$ décroît lorsque O/Fe se rapproche de la limite côté fer. $-h_{O_2}^M$ croît ensuite comme dans les autres essais jusqu'à 134 Kcal.

Pour représenter l'ensemble de nos résultats, nous avons découpé le domaine d'homogénéité du protoxyde en intervalles de composition successifs égaux, et nous avons déterminé la moyenne des points expérimentaux contenus dans chaque intervalle. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau III et portées sur la figure 2.

Nous avons vu que pour $(O/Fe) > (O/Fe)_{l_2}$,

TABEAU III

$1 + x$	$-h_{O_2}^M$ (Kcal)	$1 + x$	$-h_{O_2}^M$ (Kcal)
1,048 0	120,2	1,100	133,4
1,050	122,8		
1,052 5	125,4		
1,055	126,0	1,105	133,6
1,060	128,1	1,110	132,6
1,065	129,7	1,115	132,7
1,070	130,5	1,120	132,2
1,075	132,0	1,125	132,2
1,080	133,0	1,130	132,0
1,085	133,6	1,135	130,9
1,090	133,1	1,140	130,7
1,095	133,2		

la courbe $-h_{O_2}^M$ subit une brusque discontinuité, puis garde une valeur constante, proche de la valeur calculée en admettant la formation de Fe₃O₄ à partir de protoxyde limite. Nous pouvons donc penser que l'équilibre thermodynamique est également atteint dans ce domaine pour lequel nous ne disposons pas de démonstration cinétique. Nous avons également effectué des mesures dans le domaine à deux phases Fe—FeO, dans lequel $-h_{O_2}^M$ doit être constante voisine de 126 Kcal, valeur calculée à partir des données d'ELLIOT et GLEISER. Nous avons utilisé deux échantillons différents de composition $(O/Fe) < (O/Fe)_{l_1}$ (séries 5 et 6). Nos points

expérimentaux présentent une dispersion maximale de $\pm 0,6 \%$. Nous constatons que l'accord avec la valeur calculée est excellent, ce qui nous permet, d'une part de déduire que l'équilibre thermodynamique est sans doute également atteint dans ce domaine, d'autre part de confirmer la validité de l'étalonnage. Ces deux expériences nous ont permis de confirmer l'allure de la courbe au franchissement de la frontière entre le domaine Fe — FeO et le protoxyde. Nous observons effectivement une discontinuité, qui est moins importante que lors du passage de la frontière, côté magnétite.

3^o Remarque.

Les résultats que nous obtenons sont assez différents de ceux que nous avons publiés antérieurement (12). La courbe obtenue précédemment présentait une première partie ascendante très prononcée, les valeurs de $-h_{O_2}^M$ variant presque du simple au double (70 à 134) pour un écart de composition $\Delta(O/Fe) = 0,040$, tandis que dans nos nouveaux essais $-h_{O_2}^M$ ne varie que de 120 à 134 Kcal. Par ailleurs au franchissement de la limite côté magnétite, nous n'observons pas de forte discontinuité et en outre les valeurs de $h_{O_2}^M$ obtenues dans le domaine à deux phases FeO — Fe₃O₄ n'étaient pas celles correspondant à un état d'équilibre. Depuis ces premiers résultats, nous avons effectué les améliorations suivantes :

a) Nous avons réussi, à la suite de nombreux tâtonnements, à améliorer considérablement les qualités du zéro de l'appareil ce qui a contribué à diminuer la dispersion des points expérimentaux. Alors que la dispersion maximale était antérieurement de 10 Kcal, elle n'est plus actuellement que de 2 Kcal.

b) Mais surtout, nous avons amélioré la préparation de nos échantillons. Ceux qui étaient utilisés précédemment n'étaient pas suffisamment bien frittés et comportaient une importante porosité, ce qui interdit en fait de tirer toute conclusion, ainsi que nous avons cru pouvoir le faire concernant la vitesse d'homogénéisation lors de l'oxydation par l'oxygène à partir d'expériences de cinétique effectuées avec des mélanges CO — CO₂.

F. — Brève comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs.

Nous allons comparer nos mesures expérimentales de $h_{O_2}^M$ avec les valeurs calculées par DARKEN et GURRY (5), par RACCAH, KLEMAN et VALLET (4, 13), par ACKERMANN et SANDFORD (6) et par FENDER et RILEY (7) à partir de leurs mesures de pressions partielles d'oxygène p_{O_2} en équilibre avec le protoxyde de fer, pour différentes compositions, à différentes températures T.

DARKEN et GURRY, et de même ACKERMANN et SANDFORD, déterminent $h_{O_2}^M$ par la méthode

habituelle de dérivation de $\frac{g_{O_2}^M}{T} (1/T)$ à composition constante. Nous avons représenté leurs résultats sur la figure 2. Nous voyons qu'ils divergent complètement, les deux courbes obtenues présentant des concavités opposées.

RACCAH, KLEMAN et VALLET, calculent par contre $h_{O_2}^M$ en introduisant l'hypothèse supplémentaire que le protoxyde est une solution strictement régulière de fer et d'oxygène, et il en est de même pour FENDER et RILEY qui admettent que $h_{O_2}^M$ et $s_{O_2}^M$ sont indépendants de la température. Cela les conduit à conclure à l'existence de trois variétés de protoxyde ayant chacune un domaine de stabilité délimité en température et en composition. A 1 075 °C, les seules variétés stables sont le FeO(I) pour $1,045 0 < O/Fe < 1,087 0$ et le FeO(II) pour $1,087 0 < O/Fe < 1,144 5$. Nous avons représenté sur la figure 2 les droites $-h_{O_2}^M (O/Fe)$ indiquées par RACCAH, KLEMAN et VALLET pour ces deux variétés et les points calculés par FENDER et RILEY dans les mêmes domaines. Nous constatons que l'hypothèse supplémentaire introduite par ces différents auteurs entraîne, d'une part, l'existence d'une discontinuité dans la courbe $-h_{O_2}^M (O/Fe)$, chose que nous n'observons absolument, et d'autre part, que $-h_{O_2}^M$ devrait présenter des valeurs décroissantes au voisinage de la frontière, côté fer, alors que nos mesures expérimentales fournissent au contraire, des valeurs croissantes. Nous en concluons que le modèle ainsi proposé ne constitue pas une représentation satisfaisante du protoxyde non stoechiométrique.

De tels résultats mettent en lumière toutes les difficultés que présente la détermination de $h_{O_2}^M$ par dérivation, et la nécessité dans laquelle on se trouve d'obtenir celle-ci par des mesures directes.

Annexe I.

Considérons un échantillon de protoxyde sous la forme d'une plaquette d'épaisseur 2 l, qui réagit à 1 075 °C avec un mélange oxydo-réducteur CO — CO₂. Soient M_t et M_∞ les quantités d'oxygène absorbée par le protoxyde respectivement après un temps t et un temps infini de réaction.

Comme l'indique CRANK (14), (M_t/M_∞) peut être exprimé en fonction du temps t et du coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ par la relation :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi} \exp \left[\frac{\tilde{D}(n+1)^2\pi^2 t}{l^2} \right]$$

qui s'applique au cas où :

a) la surface du protoxyde est maintenu à une composition C_1 constante et égale à la composition finale,

b) il n'y a pas de diffusion préférentielle de l'oxygène aux joints de grains.

La mesure de variations de poids nous permet de déterminer (M_t/M_∞) à chaque instant. Nous constatons, par exemple, qu'avec un de nos échantillons, $(M_t/M_\infty) = 0,98$ après 54 mn de réaction; on peut alors en déduire que $\tilde{D}t/l^2 = 1,50$.

Il est alors possible de connaître la composition C^x à une distance x du centre de l'échantillon pour cette valeur de $\tilde{D}t/l^2$. En effet si C_0 est la composition initiale du protoxyde et C_1 la composition finale qui est rappelons-le, celle de la surface, nous aurons ⁽¹⁴⁾:

$$\frac{C^x - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-\frac{\tilde{D}(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}$$

Au centre de l'échantillon, $x = 0$; pour $\tilde{D}t/l^2 = 1,50$, on trouve $\frac{C^0 - C_0}{C_1 - C_0} = 0,97$, c'est-à-dire qu'après 54 mn de réaction la composition au centre ne diffère que de 3 % de la composition finale.

Pour traiter le cas de l'oxydation du protoxyde par l'oxygène qui, ainsi qu'il est indiqué au § E-1, est très rapidement absorbé, on peut considérer que tout l'oxygène qui va diffuser se trouve à la surface de l'échantillon à l'instant initial. On peut alors connaître C^0 à l'instant t en utilisant une formule due à CARSLAW et JEAGER ⁽¹⁵⁾ concernant les sources instantanées en surface:

$$\frac{C^0 - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[-\frac{D\pi^2 n^2 t}{l^2} \right]$$

où $\tilde{D}$ est le coefficient de diffusion chimique déterminé précédemment. On calcule que $\frac{C^0 - C_0}{C_1 - C_0} = 0,97$ après seulement 15 mn de réaction. Avec les échantillons de protoxyde de 0,4 mm d'épaisseur utilisés au microcalorimètre on trouve de la même manière que $\frac{C^0 - C_0}{C_1 - C_0} = 0,97$ en moins de 4 mn.

Annexe II.

Soit ε la quantité de chaleur qui reste à dégager ou à absorber lors de l'oxydation du protoxyde par de l'oxygène dans le cas où $\frac{C^0 - C_0}{C_1 - C_0} = 0,97$ et δq la quantité de chaleur mesurée. Quelle est la valeur du rapport $\varepsilon/\delta q$?

Dans les conditions indiquées le gradient de composition à l'intérieur de l'échantillon est donné par la courbe (a) de la figure 3. Pour déterminer l'ordre de grandeur de $\varepsilon/\delta q$ on a avantage à considérer un gradient de composition fictif représenté par la courbe en escalier (b). Celui-ci se prête en effet plus aisément aux calculs que le gradient (a) et il est en

outre plus défavorable. Si bien que si on démontre que ε est négligeable devant δq pour le cas (b), il le sera *a fortiori* pour le gradient réel (a). Il est commode d'utiliser le diagramme $h_{O_2}^M(n_{O_2}^M)$, figures 4a et 4b, où n_{O_2} est la quantité d'oxygène, mesurée en mole, absorbée par l'échantillon de protoxyde. C_0 correspond au point A, C_1 au point B; $AB = \delta n_{O_2}$ et la variation d'enthalpie pour la réaction (II) est:

$$\delta \Delta H = \int_A^B h_{O_2}^M dn_{O_2} = \text{aire ABDE} \quad (\text{III})$$

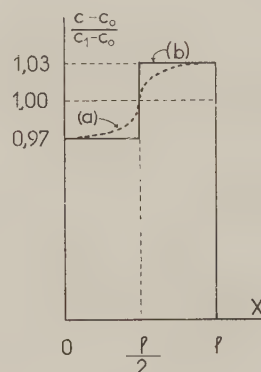


Fig. 3.

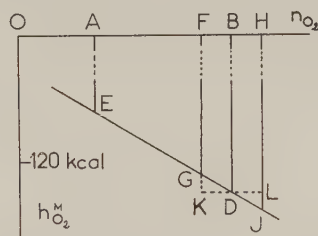


Fig. 4a. — ε reste à absorber.

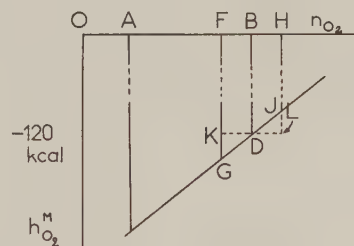


Fig. 4b. — ε reste à dégager.

Le gradient de composition (b) est obtenu lorsque la moitié de la plaquette est oxydée de la composition A à la composition F et l'autre moitié de A à H, avec $BF = BH = 0,03 AB$, ce qui correspond respectivement aux variations d'enthalpies:

$$\delta \Delta H_1 = \frac{1}{2} \int_A^F h_{O_2}^M dn_{O_2} \quad \text{et} \quad \delta \Delta H_2 = \frac{1}{2} \int_A^H h_{O_2}^M dn_{O_2}$$

le facteur 1/2 tenant compte du fait que seule la moitié de la plaquette est concernée dans chacune de ces deux réactions d'oxydation.

La variation d'enthalpie totale sera donc :

$$\begin{aligned}\delta'\Delta H &= \delta\Delta H_1 + \delta\Delta H_2 = \frac{1}{2} \int_A^F h_{O_2} dn_{O_2}^M + \frac{1}{2} \int_A^H h_{O_2}^M dn_{O_2} \\ &= \frac{1}{2} \text{Aire AFGE} + \frac{1}{2} \text{aire AHJE} \\ &= \text{aire ABDE} + \text{aire DKG}\end{aligned}$$

en admettant que aire DKG = aire LJD
on en déduit, compte tenu de (III), que :

$$|\delta\Delta H - \delta'\Delta H| = |\text{aire DKG}|$$

ce qui n'est rien d'autre que la variation d'enthalpie au cours de l'homogénéisation de la plaquette à partir du gradient de composition (b). Au cours de cette réaction en phase solide :

$$\varepsilon \neq |\delta\Delta H - \delta'\Delta H| \quad \text{donc} \quad \frac{\varepsilon}{\delta q} = \frac{\text{aire DKG}}{\text{aire ABDE}}$$

Dans le cas le plus défavorable qui correspond à :
1,045 < O/Fe < 1,060 on mesure à l'aide de notre
courbe expérimentale :

$$\left| \frac{\text{aire DKG}}{\text{aire ABDE}} \right| < 10^{-5}$$

ε est donc déjà tout à fait négligeable devant δq
pour le gradient (b), avec $\frac{C_0 - C_1}{C_1 - C_0} = 0,97$, c'est-

à-dire après 4 mn de réaction. Il le sera *a fortiori*
pour le gradient réel (a) et après 15 mn de réaction

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ATLAS et MARKIN. — Cf. la discussion dans *Thermodynamics*, Proceeding of a Symposium, Vienne 22-23 July 1965. I.A.E.A.
- (2) K. HAGEMARK. — Kjeller Rpt KR — 67, 1964.
- (3) T. L. MARKIN et R. J. BONES. — U.K.A.E.A. Rpt AERE — R 4042, 1962.
- (4) P. RACCAH, M. KLEMAN et P. VALLET. — *C.R.*, 1966, 256, 136.
- (5) L. S. DARKEN et R. W. GURRY. — *J. amer. chem. Soc.* 1945, 67, 1398.
- (6) R. J. ACKERMANN et R. W. SANDFORD Jr. — U.S.A. Energy Comm. A.N.L. 7250, 1966.
- (7) B. E. F. FENDER et F. D. RILEY. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, 30, 793.
- (8) P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1966, p. 1010.
- (9) P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *C.R.*, 1966, 262, 799 et in *Thermodynamics of Nuclear Materials*, I.A.E.A. Vienne, 1967, p. 41.
- (10) J. CAMPSERVEUX, C. PICARD, G. BOUREAU et P. GERDANIAN. — *Revue des Hautes Températures*, à paraître.
- (11) J. F. ELLIOTT et M. GLEISER. — *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison Wesley.
- (12) J. F. MARUCCO, P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *C.R.* 1967, 265, 566.
- (13) M. KLEMAN. — *Mem. Sci. Rev. Metal.*, 1965, LXII, n° 457.
- (14) CRANK. — *Mathematics of Diffusion*, Oxford.
- (15) CARSLAW et JAEGER. — *Conduction of Heat in Solid* Oxford.

N° 130. — DÉTERMINATION DES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES
DE MÉLANGE DE L'OXYGÈNE DANS LE PROTOXYDE DE FER A 1 075 °C.

II. — Mesures des pressions partielles d'oxygène en équilibre avec le protoxyde. Calcul de $s_{O_2}^M$,

par Jean-Francis MARUCCO, Christian PICARD, Paul GERDANIAN et Maurice DODÉ.

(Laboratoire de Chimie Thermodynamique. Faculté des Sciences, Orsay.)

(Manuscrit reçu le 9.12.69.)

SOMMAIRE

Nous avons déterminé les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec le protoxyde de fer, par la méthode des équilibres chimiques entre une phase gazeuse oxydo-réductrice $CO - CO_2$ et la phase solide « FeO ». Puis nous avons calculé les entropies molaires partielles de mélange de l'oxygène dans le « FeO ».

SUMMARY

The physico-chemical method of equilibrium between a gaseous phase $CO - CO_2$ and « FeO » was used to determine the partial pressures of oxygen in equilibrium with the phase « FeO ». Then, we have calculated the partial molar entropies of mixing of the oxygen in the « FeO ».

Nous avons mesuré les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les oxydes FeO_{1+x} , à 1 075 °C, en utilisant la méthode des équilibres physico-chimiques entre une phase gazeuse oxydo-réductrice $CO - CO_2$ et l'oxyde.

A. — Méthode expérimentale.

Le dispositif expérimental utilisé a déjà été décrit (1). Rappelons qu'il comporte :

a) Une thermobalance Ugine-Eyraud B 60 qui, utilisée dans des conditions strictes, a une sensibilité utile de 0,015 mg, ce qui correspond à une variation de composition : $\delta (O/Fe) = 0,000\ 2$ pour une masse de 0,6 g environ de FeO.

b) Un four Chévenard qui permet de maintenir constante la température à mieux de 1 °C près, ce qui entraîne une erreur aléatoire sur p_{O_2} : $\delta \log p_{O_2} = \pm 0,017$. De plus, les étalonnages en température ne permettent pas de connaître la température de la phase solide à mieux de ± 2 °C, d'où une erreur systématique $\delta \log p_{O_2} = \pm 0,034$.

c) Des pompes doseuses Wosthoff qui assurent à la fois le mélange des gaz dans des proportions bien connues et leur circulation dans le tube laboratoire. Avec un ensemble de deux pompes associées

en série, la composition du mélange gazeux est connue à 0,4 % près, ce qui introduit sur la valeur de p_{O_2} une incertitude $\delta \log p_{O_2} = 0,004$. Le débit gazeux varie de 22 à 45 l/h, suivant les mélanges, ce qui est amplement suffisant pour éliminer la diffusion thermique. Nous avons en effet vérifié qu'en faisant varier le débit de 22 à 45 l/h, pour un même mélange gazeux, nous n'observons aucune variation de poids de l'échantillon.

d) Les gaz utilisés sont : du gaz carbonique et de l'azote purifiés suivant une méthode décrite antérieurement (2), et de l'oxyde de carbone contenant de l'oxygène au taux de $40 \cdot 10^{-6}$, une teneur en hydrogène de 0,2 % et en azote de 0,2 %. Nous ne le purifions pas davantage et pour les calculs de p_{O_2} nous assimilons H_2 à CO.

La phase solide.

Le produit de départ est du Fe_2O_3 Johnson-Matthey. Son analyse spectroscopique révèle $2 \cdot 10^{-6}$ de Si, 10^{-6} de Mn, 10^{-6} de Mg, et moins de 10^{-6} de Cu et d'Ag. La nacelle qui contient l'oxyde est en alumine recristallisée Morgan qui ne réagit ni avec le fer ni avec le protoxyde jusqu'à 1 100 °C.

Protocole expérimental.

Nous partons de 1 g de Fe_2O_3 et nous portons le four à la température de travail, sous circulation d'azote. Puis quand cette température est atteinte nous remplaçons l'azote par le mélange oxydo-réducteur choisi. Dans le but d'obtenir une précision encore meilleure, nous avons apporté un certain nombre de modifications au protocole expérimental antérieur (1) : tout d'abord, nous avons constaté que les indications de la thermobalance varient avec la température du laboratoire à raison de $40 \cdot 10^{-6}$ g/°C. Aussi, afin d'éviter de faire des corrections, nous avons thermostaté la balance à $\pm 0,1$ °C. D'autre part nous avons remarqué que la précision de lecture des indications de la thermobalance diminuait avec l'augmentation du pourcentage en CO_2 . Ceci nous a conduit à diluer les mélanges $CO - CO_2$ par de l'azote. Enfin, nous

avons constaté qu'en maintenant une valeur de p_{O_2} constante pendant plusieurs jours, il se produisait de faibles variations d'indication de la thermobalance. Celles-ci ne sont pas le fait d'une vaporisation, mais d'un simple décalage de l'échelle de mesure. Les réactions étant rapides, il suffisait de rapporter chaque mesure effectuée à un point de référence, toujours le même, correspondant à un état d'équilibre donné, pour supprimer cette cause d'erreur. En fin d'expérience, l'oxyde est réduit à l'état de fer métallique par de l'hydrogène purifié sur un catalyseur Deoxo, puis desséché par passage dans un piège à azote liquide. Nous déterminons la quantité d'oxygène contenu dans l'oxyde en mesurant la différence de poids entre l'oxyde et le fer à l'aide de la thermobalance. La quantité de fer est ensuite déterminée par pesée avec une balance Mettler M 5, placée dans une boîte à gants contenant du P_2O_5 .

B. — Résultats expérimentaux.

Isotherme à 1 075 °C.

Nous avons reporté dans le tableau I et sur la figure 1 les résultats obtenus. Les valeurs de p_{O_2} ont été calculées à partir des données thermodynamiques d'ELLIOTT et GLEISER ⁽³⁾ relatives aux équilibres $CO - CO_2$. Nous avons adopté :

$$\log_{10} p_{O_2} = -12,794 + 2 \log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

TABEAU I

$\log \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$	$-\log p_{O_2}$	O/Fe
— 0,429	13,651	domaine Fe — FeO
— 0,425	13,644	1,045 1
— 0,393	13,581	1,048 8
— 0,364	13,523	1,051 1
— 0,333	13,460	1,053 5
— 0,263	13,320	1,058 8
— 0,157	13,107	1,067 8
— 0,092	12,978	1,073 4
— 0,036	12,867	1,077 7
0,019	12,756	1,082 7
0,082	12,630	1,088 0
0,153	12,487	1,094 2
		(point de référence)
0,237	12,319	1,101 8
0,292	12,210	1,106 8
0,343	12,104	1,110 2
0,417	11,960	1,116 7
0,477	11,840	1,122 2
0,539	11,715	1,127 3
0,649	11,497	1,136 6
0,694	11,405	1,140 4
0,729	11,335	1,143 5
0,749	11,296	1,144 8
0,753	11,288	domaine FeO — Fe ₃ O ₄

Détermination des limites.

La détermination de l'isotherme $\log p_{O_2}(O/Fe)$ permet également d'obtenir les compositions $(O/Fe)_{I_1}$ et $(O/Fe)_{I_2}$ des limites d'homogénéité du protoxyde de fer.

Considérons un mélange oxydo-réducteur tel que $\log \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right)_0$ corresponde à une pression partielle d'oxygène $(p_{O_2})_0$ en équilibre avec un protoxyde de composition $O/Fe = x_0$. Si nous diminuons la teneur en CO_2 , nous obtenons des mélanges gazeux de plus en plus réducteurs et nous amenons le protoxyde aux compositions $x_1, x_2, x_3 \dots$ en équilibre avec des pressions partielles d'oxygène $(p_{O_2})_1, (p_{O_2})_2, (p_{O_2})_3 \dots$. Puis pour une certaine valeur $(p_{O_2})_n$ correspondant à $(P_{CO_2}/P_{CO})_n$, nous observons

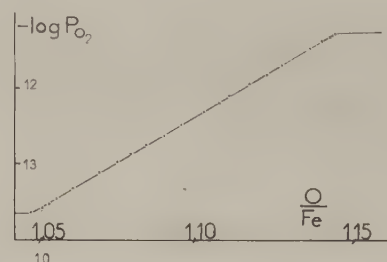


Fig. 1.

une diminution très importante et continue du poids indiquant que le protoxyde est réduit en fer. Nous en déduisons que $(p_{O_2})_n$ est inférieur à $(p_{O_2})^I$, pression partielle d'oxygène en équilibre avec le système à deux phases Fe — FeO. En choisissant l'écart entre $(p_{O_2})_n$ et $(p_{O_2})_{n-1}$ suffisamment petit, il nous est possible d'amener le protoxyde à la composition x_{n-1} très voisine de $(O/Fe)_{I_1}$. Ceci nous permet d'encadrer cette valeur $(O/Fe)_{I_1}$. Nous pouvons en effet, faire correspondre à $(p_{O_2})_n$ une valeur de la composition x_n , obtenue par extrapolation linéaire de la droite $p_{O_2}(x)$ correspondant au domaine monophasé (fig. 2). Nous obtenons :

$$10^{-13,651} < p_{O_2}^I < 10^{-13,644} \quad \text{et} \quad 1,044 8 < \left(\frac{O}{Fe} \right)_{I_1} < 1,045 1$$

La détermination de la composition $(O/Fe)_{I_2}$ s'effectue de manière identique, en augmentant la teneur en CO_2 . Nous obtenons pour la valeur de

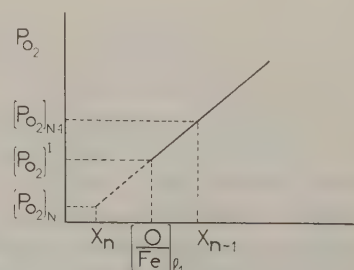


Fig. 2.

$(p_{O_2})^{II}$ en équilibre avec le système à deux phases FeO — Fe₃O₄ :

$10^{-11,298} < p_{O_2}^{II} < 10^{-11,288}$ et $1,144\,8 < \left(\frac{O}{Fe}\right)_{I_2} < 1,145\,2$

Signalons que nous avons effectué l'encadrement de $(p_{O_2})^{II}$ dans le domaine à deux phases FeO — Fe₃O₄

TABLEAU II

O/Fe	— log p _{O₂}	— (g ^M _{O₂} — h ^M _{O₂}) (cal)	— s ^M _{O₂} (cal/degré).
1,050	13,529	39,367	29,2
1,055	13,412	43,288	32,1
1,060	13,294	46,116	34,2
1,065	13,173	48,462	35,9
1,070	13,059	49,965	37,0
1,075	12,942	52,187	38,7
1,080	12,824	53,915	40,0
1,085	12,707	55,236	41,0
1,090	12,590	55,458	41,1
1,095	12,472	56,285	41,7
1,100	12,355	57,207	42,4
1,105	12,327	58,135	43,1
1,110	12,120	57,856	42,9
1,115	12,002	58,684	43,5
1,120	11,885	58,905	43,7
1,125	11,767	59,633	44,2
1,130	11,650	60,155	44,6
1,135	11,533	59,776	44,3
1,140	11,415	60,304	44,7

pour différentes valeurs de (O/Fe), de manière à voir s'il existait ou non des phénomènes analogues à ceux que nous avons observés avec les oxydes d'uranium (4) et de tungstène (5), mais nous n'avons pas pu les mettre en évidence.

Les valeurs limites d'homogénéité du protoxyde à 1 075 °C, sont en accord avec celles trouvées par CAMPSERVEUX et al. (6) en utilisant la méthode de transfert d'oxygène. En particulier pour (O/Fe)_{I₂}, nous avons adopté la valeur 1,144 5, moyenne des résultats obtenus ici et de ceux obtenus par transfert.

Les valeurs de g^M_{O₂} et h^M_{O₂} obtenues à partir des mesures directes, nous permettent alors de calculer s^M_{O₂} entropie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans le protoxyde par la relation g^M_{O₂} = h^M_{O₂} — Ts^M_{O₂}. Nous avons reporté les résultats dans le tableau II.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1018.
(2) A. KOTLAR, P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 628.
(3) J. F. ELLIOTT et M. GLEISER. — *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison Wisley.
(4) A. KOTLAR, P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1967, **64**, 862.
(5) J. F. MARUCCO, P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1969, **66**, 674.
(6) J. CAMPSERVEUX, C. PICARD, G. BOUREAU et P. GERDANIAN. — *Revue des Hautes Températures*, à paraître.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 2^e trimestre 1970. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND 28-LUISANT.

N° 96. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES OXYDES DE TUNGSTÈNE, A 1 000 °C,

DANS LE DOMAINE $2,00 < \frac{O}{W} < 2,98$,

par Jean-Francis MARUCCO, Paul GERDANIAN et Maurice DODÉ.

(Laboratoire de Chimie Thermodynamique, Faculté des Sciences d'Orsay.)

(Manuscrit reçu le 4.11.68.)

SOMMAIRE

La méthode des équilibres physico-chimiques entre phase gazeuse et oxyde a été utilisée pour déterminer les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les phases $WO_{2,72}$ et $WO_{2,90}$, à 1 000 °C. Nous avons pu montrer que ces oxydes considérés jusqu'ici comme non-stœchiométriques avaient en réalité un domaine d'homogénéité très étroit. Ces résultats ont été confirmés par des expériences de transfert d'oxygène.

SUMMARY

The physico-chemical equilibrium method between a gaseous phase and an oxide was applied to determine the partial pressures of oxygen in equilibrium with the phases $WO_{2,72}$ and $WO_{2,90}$ at 1 000 °C. We were able to show that these oxides, considered as non-stoichiometric, had in fact a very narrow homogeneity range. These results were confirmed by experiments of transfer of oxygen.

Introduction.

Le système tungstène-oxygène comprend plusieurs oxydes. On connaît actuellement de façon certaine O_2 — $WO_{2,72}$ — $WO_{2,90}$ et WO_3 . Les oxydes $WO_{2,72}$ (phase γ) et $WO_{2,90}$ (phase β) semblent présenter un large domaine d'homogénéité. Mais les données thermodynamiques relatives à ces oxydes sont rares et souvent contradictoires. Ainsi les limites de phases sont controversées et il n'existe, à notre connaissance, qu'une isotherme $P_{O_2}(\frac{O}{W})$ donnant les pressions partielles d'oxygène P_{O_2} en équilibre avec la phase γ , en fonction de la composition $(\frac{O}{W})$ à 1 020 °C.

C'est depuis les travaux de GLEMSEY et SAUER (1) que les oxydes $WO_{2,72}$ et $WO_{2,90}$ sont considérés comme non stœchiométriques. D'après ces auteurs, l'examen par les rayons X de produits portés à 0 °C, puis trempés, montre pour chacun d'eux l'existence d'un large domaine qui s'étend de $WO_{2,65}$ à $WO_{2,76}$ pour la phase γ et de $WO_{2,88}$ à $WO_{2,92}$ pour la phase β .

MOROZOVA et GUETSKINA (2) utilisant la méthode des équilibres physico-chimiques entre une phase gazeuse oxydo-réductrice $CO - CO_2$ et la phase γ mettent également en évidence pour cette dernière un large domaine de $WO_{2,654}$ à $WO_{2,765}$ à 1 000 °C. MARION et M^{me} CHOAIN-MAURIN (3) par une méthode similaire, mais à l'aide de mélanges $H_2 - H_2O$ trouvent à 1 000 °C les limites plus rapprochées $WO_{2,64} - WO_{2,71}$ pour la phase γ et $WO_{2,87} - WO_{2,90}$ pour la phase β . BLACKBURN et coll. (4) par mesure de la pression de vapeur de WO_3 au-dessus des différents oxydes de tungstène déterminent à 1 200 °C pour chacun de ces deux oxydes des domaines d'homogénéité qui ont respectivement pour limite $WO_{2,700} - WO_{2,735}$ et $WO_{2,880} - WO_{2,935}$. Par contre HÄGG et MAGNELI (5) par une étude aux rayons X similaire à celle de GLEMSEY et SAUER, effectuée à 1 000 °C, n'observent aucune variation des paramètres cristallins, ce qui leur permet d'affirmer que les domaines d'homogénéité des phases γ et β sont au contraire étroits. Leurs études ultérieures (6, 7) leur ont permis de proposer les formules $W_{18}O_{49}$ pour la phase γ et $W_{20}O_{58}$ pour la phase β . GUERASSIMOV et VASSILIEVA (8) étudiant la réduction de WO_3 par des mélanges $H_2 - H_2O$ signalent eux aussi l'existence de domaines étroits, mais sans donner de valeurs numériques.

Les études relatives aux équilibres entre une phase gazeuse oxydo-réductrice et les divers domaines à deux phases solides sont relativement plus nombreuses. Citons en particulier les travaux de GRIFFIS (11), G. R. SAINT-PIERRE et coll. (12) et G. PERRACHON (13).

Les résultats que nous venons de résumer sont incomplets et contradictoires, ainsi qu'on peut en juger d'après la figure 1 où se trouvent rassemblées les diverses limites de phases proposées. Pour expliquer ces écarts on pourrait incriminer les sensibilités très différentes des méthodes utilisées précédemment, mais nous estimons qu'il faut surtout les attribuer au manque de contrôle des états d'équilibre présumés. Ceci nous a incité à reprendre leur étude par la méthode des équilibres physico-chimiques entre oxydes et mélanges gazeux oxydo-réducteurs,

qui est en principe la plus sûre. Cette méthode permet actuellement d'obtenir avec précision les isothermes $\log P_{O_2} \left(\frac{O}{W} \right)$ grâce à l'utilisation :

a) des pompes doseuses WÖSTHOFF avec lesquelles on peut préparer des mélanges oxydo-réducteurs $CO - CO_2$ très bien connus,

b) de la thermobalance qui permet de suivre la cinétique des réactions, de vérifier que les états d'équilibre observés sont des états d'équilibre véritables et enfin de connaître avec une grande précision la composition des oxydes.

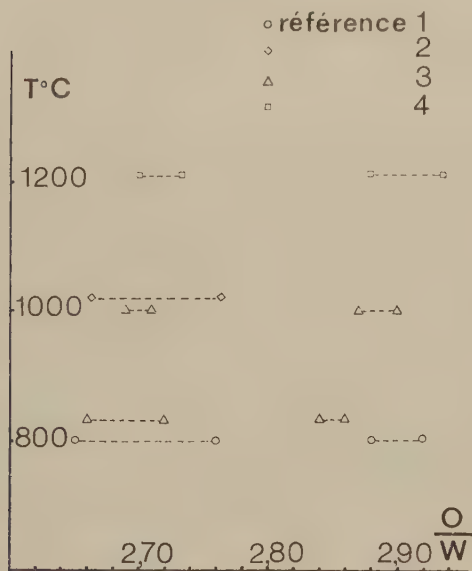


Fig. 1.

I. — Méthode expérimentale.

Le dispositif expérimental utilisé a été décrit antérieurement (14, 15). Rappelons qu'il comporte :

a) Une balance UGINE-EYRAUD B 60 qui, utilisée dans des conditions strictes a une sensibilité utile de 0,015 mg.

b) Un four CHEVENARD qui permet de maintenir constante la température à mieux de 1 °C près.

c) Des pompes doseuses WÖSTHOFF qui assurent à la fois le mélange des gaz dans des proportions définies et leur circulation dans le tube laboratoire. Le débit gazeux varie de 22 à 45 l/h suivant les mélanges, ce qui est amplement suffisant pour éliminer la diffusion thermique. Nous avons en effet vérifié qu'en faisant varier le débit de 22 à 45 l/h pour le même mélange gazeux, nous n'observons aucune variation de poids de l'échantillon.

Les gaz utilisés sont :

a) du gaz carbonique et de l'azote purifiés suivant un protocole qui a fait l'objet d'une étude antérieure (17),

b) de l'oxyde de carbone fourni par l'Air liquide

et qui contient de l'oxygène au taux $40 \cdot 10^{-6}$, d'hydrogène et 0,25 % d'azote. Il n'est pas et pour les calculs de P_{O_2} , nous assimilons H_2

La phase solide.

Le produit de départ est du trioxyde de tungstène JOHNSON-MATTHEY, qualité « specpure », pur à partir de tungstate de sodium à 550 °C. Son analyse spectrographique révèle $4 \cdot 10^{-6}$ de fer, $2 \cdot 10^{-6}$ de silicium et 10^{-6} de magnésium.

La nacelle qui contient l'oxyde est en alumine recristallisée MORGAN. Nous avons vérifié qu'une première cuisson à 1 000 °C la nacelle ne subit plus de variation de poids. Cette alumine ne réagit en outre ni avec le tungstène ni avec ses composés oxygénés à 1 000 °C.

Protocole expérimental.

Nous partons de 1 g de WO_3 . Le mélange $CO - CO_2$ est introduit dans l'enceinte de la thermobalance et nous portons l'échantillon à 1 000 °C. Nous enregistrons les variations de poids. Dans tous les cas, nous admettons que l'équilibre est atteint lorsque le poids de l'oxyde reste constant durant 24 h à 0,015 mg près. En fin d'expérience l'oxyde est réduit à l'état de tungstène métallique par de l'hydrogène purifié sur un catalyseur puis desséché par passage dans un piège à glace. Nous déterminons le poids d'oxygène combiné dans l'oxyde. Le tungstène est ensuite pesé avec une balance METTLER M5, placée dans une boîte étanche contenant du P_2O_5 .

Précisions des résultats.

La précision obtenue avec ce dispositif expérimental a déjà fait l'objet d'une étude antérieure (16). Rappelons que les résultats sont entachés d'erreurs de deux types :

a) Les erreurs systématiques liées aux quibilia de l'appareillage.

— Les étalonnages en température ne permettent pas de connaître la température de la phase solide à mieux de ± 2 °C, ce qui entraîne une incertitude $\delta \log P_{O_2} = \pm 0,034$.

— Avec un ensemble de deux pompes assurant en série, la composition des mélanges gazeux est connue à 0,4 % près, ce qui introduit sur la valeur de $\log P_{O_2}$ une nouvelle erreur de 0,004.

b) Les erreurs aléatoires dont on peut estimer l'importance par l'étude de la reproductibilité des mesures. Ainsi :

— La température subit des fluctuations de ± 1 °C dues à la régulation du four. Il s'ensuit une incertitude de $\delta \log P_{O_2} = \pm 0,017$.

— La sensibilité de la thermobalance est de 0,015 mg, la composition de l'oxyde étudié ne peut être déterminé avec une précision supérieure à

$$\delta \left(\frac{O}{W} \right) = 0,0002.$$

— Étude de la phase $\text{WO}_{2,72}$ à 1 000 °C.

TABLEAU I

L'oxyde de départ est WO_3 .

Essai	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$-\log P_{\text{O}_2}$	$\left(\frac{\text{O}}{\text{W}}\right)$ final observé
1	0,953	14,144	2,648 0
2	0,900	14,192	pénétration dans le domaine à 2 phases $\text{WO}_2 - \text{WO}_{2,72} (\gamma)$
3	0,997	14,126	2,709 1
4	0,997	14,126	2,711 3
5	1,504	13,748	2,710 8
6 a	0,900	14,192	pénétration dans le domaine à 2 phases $\text{WO}_2 - \text{WO}_{2,72} (\gamma)$
6 b	0,997	14,126	id
6 c	4,01	12,894	2,717 0
6 d	9,03	12,189	2,717 0
7 a	4,01	12,894	2,719 3
7 b	0,790	14,300	pénétration dans le domaine à 2 phases $\text{WO}_2 - \text{WO}_{2,72} (\gamma)$
7 c	13,3	11,851	2,719 3
8	0,900	14,192	pénétration dans le domaine à 2 phases $\text{WO}_2 - \text{WO}_{2,72} (\gamma)$
	9,03	12,189	2,716 9

Notre but initial était d'obtenir à 1 000 °C des échantillons de la phase γ en réduisant WO_3 par des mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$ de compositions connues et que leurs pressions partielles d'oxygène P_{O_2} soient comprises entre les limites indiquées ci-dessus.

La mesure des compositions $\frac{\text{O}}{\text{W}}$ des oxydes en équilibre avec les phases oxydo-réductrices de P_{O_2} connues, nous aurait alors permis de tracer l'isotherme $-\log P_{\text{O}_2} = f\left(\frac{\text{O}}{\text{W}}\right)$.

Il est important de suivre la cinétique des réactions.

Nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre pratiquement l'équilibre dépend beaucoup de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} du mélange gazeux $\text{CO} - \text{CO}_2$. Pour des pressions de l'ordre de 10^{-14} atmosphère, il suffit de 5 h pour obtenir $\text{WO}_{2,72}$. Par contre si la pression partielle d'oxygène est de $10^{-11,9}$ atm., la réaction, d'abord rapide jusqu'à $\text{WO}_{2,90}$, devient ensuite extrêmement lente, la variation de composition quotidienne de l'oxyde est que $\delta\left(\frac{\text{O}}{\text{W}}\right) = 0,006 0$. Il faudrait donc attendre un mois pour obtenir la phase γ . Ceci montre l'absolue nécessité de suivre la cinétique des réactions, ce qui n'est possible qu'avec une thermobalance suffisamment fidèle et sensible pour pouvoir mettre en évidence la lente évolution du produit. Nous pouvons accélérer la réduction entre $\text{WO}_{2,90}$ et $\text{WO}_{2,72}$ en imposant une pression partielle d'oxygène plus basse, par exemple $P_{\text{O}_2} = 10^{-13}$, puis, lorsque la composition de la phase solide est proche de $\frac{\text{O}}{\text{W}} = 2,72$, rétablir la pression partielle d'oxygène initiale.

Les réactions sont plus rapides avec le même mélange ($\log P_{\text{O}_2} = -11,9$) en utilisant comme produit de départ WO_2 . Nous avons résumé sur le tableau I et porté sur la figure 2 les résultats obtenus au cours de nos premiers essais. Les valeurs de P_{O_2} ont été déterminées à partir des données du Bureau des mines ⁽¹⁸⁾ et du National Bureau Standard ⁽¹⁹⁾:

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}} - 14,100 \text{ à } 1\,000\text{ °C.}$$

Remarquons que d'après la méthode utilisée, tous les points expérimentaux appartiennent nécessairement à un domaine à une phase.

2° Complexité des phénomènes observés.

Nous constatons sur la figure 2 que les points expérimentaux sont distribués suivant un large domaine compris entre $\text{WO}_{2,65}$ et $\text{WO}_{2,72}$, ce qui semble à première vue confirmer les résultats de certains des auteurs antérieurs ⁽¹⁻⁴⁾. Mais si nous analysons en détail les faits expérimentaux observés au cours de ces essais, nous pouvons dégager des phénomènes qui sont absolument contradictoires:

a) Examinons l'essai n° 6. L'oxyde de départ WO_3 a été réduit, 6a, par un mélange $\text{CO} - \text{CO}_2$ tel que $\log P_{\text{O}_2} = -14,192$. Cette pression d'oxygène étant trop faible, la composition de la phase solide a évolué vers $\frac{\text{O}}{\text{W}} = 2,00$. Nous avons ramené le

taux de CO à 50 %, soit $\log P_{\text{O}_2} = -14,126$ (6b) ce qui aurait dû être suffisant pour obtenir un oxyde de la phase γ , suivant les résultats des essais 3 et 4. Mais il n'en a rien été; nous avons constaté que la réduction se poursuivait et avons suivi celle-ci pendant 24 h. L'oxyde ayant alors atteint la composition $\frac{\text{O}}{\text{W}} = 2,12$, nous avons porté la pression

partielle d'oxygène (6c) à une valeur supérieure, $\log P_{\text{O}_2} = -12,894$; en quelques heures nous avons obtenu alors un oxyde tel que $\frac{\text{O}}{\text{W}} = 2,717 0$ et cette

composition est restée inchangée pendant 24 h. Mais ensuite, fait curieux, une augmentation importante de la teneur en CO_2 (6d) ($\log P_{\text{O}_2} = -12,189$)

n'a provoqué aucune variation de poids, et durant 48 h la composition est restée toujours la même :

$$\frac{O}{W} = 2,7170.$$

b) Considérons maintenant l'essai n° 7. Le WO_3 a été réduit (7a) sous une pression partielle d'oxygène $\log P_{O_2} = -12,894$. La réaction moins rapide qu'avec des valeurs de P_{O_2} plus faibles était terminée après 72 h et l'oxyde avait la composition $\frac{O}{W} = 2,7193$. Nous avons réduit ensuite (7b) sous $\log P_{O_2} = -14,300$ jusqu'à la composition $\frac{O}{W} = 2,50$;

puis nous l'avons réoxydé en imposant une pression partielle d'oxygène telle que $\log P_{O_2} = -11,851$ (7c), ce qui est très proche de $\log P_{O_2} = -11,820$, valeur correspondant au P_{O_2} en équilibre avec le système $WO_{2,72} - WO_{2,90}$ proposé par G. R. SAINT-PIERRE et coll. ⁽¹²⁾. L'oxyde que nous avons obtenu avait rigoureusement la même composition $\frac{O}{W} = 2,7193$ que l'oxyde (7a).

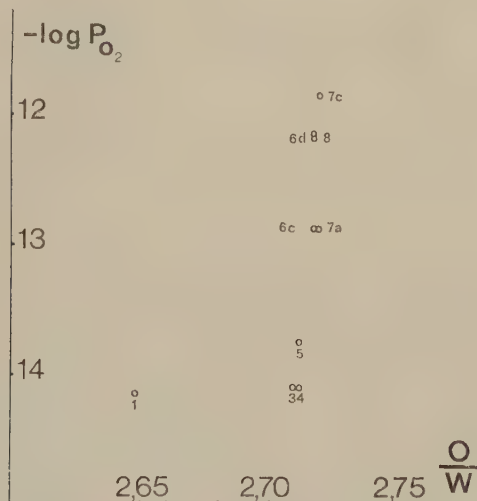


Fig. 2.

Dans ces deux essais, nous constatons que lorsque nous obtenons un oxyde de la phase γ par réduction de WO_3 ou oxydation d'un mélange des deux oxydes WO_2 et $WO_{2,72}$, il nous est impossible de modifier sa composition, à moins d'imposer soit une pression partielle d'oxygène suffisamment faible, auquel cas il y a réduction en WO_2 , soit suffisamment forte ce qui entraîne une oxydation en $WO_{2,90}$. La phase γ se comporte tout à fait comme un oxyde stœchiométrique et pourtant la dispersion des points expérimentaux tend à contredire cette supposition. On pourrait expliquer ces résultats en supposant que la phase $WO_{2,72}$ est non-stœchiométrique et que les oxydes de cette phase obtenus par réduction de WO_3 ou oxydation de WO_2 sont extrêmement peu réactifs. Il est vrai qu'il y aurait un contraste frappant entre la rapidité avec laquelle on peut obtenir ces oxydes et leur inertie supposée. Nous écartons d'emblée cette supposition car nous savons que tous

les oxydes non-stœchiométriques qui ont été obtenus réagissent immédiatement à toute modification de la composition du mélange oxydo-réducteur qui n'est pas en équilibre avec eux.

Il reste deux hypothèses :

a) La phase $WO_{2,72}$ serait stœchiométrique, mais alors il reste à expliquer la dispersion des points expérimentaux.

b) La phase $WO_{2,72}$ serait non stœchiométrique, mais l'isotherme aurait une forme telle que pour un grand domaine de P_{O_2} , le rapport $\frac{O}{W}$ garde une valeur constante ($\frac{O}{W}$) voisine de 2,72.

La variation de composition de 2,72 à 2,65 s'effectue pour un faible écart de P_{O_2} voisin de 10^{-14} .

Pour faire un choix entre les deux hypothèses a et b, il faut examiner de plus près les points expérimentaux pour $P_{O_2} \sim 10^{-14}$ atmosphère.

3° Étude du domaine pour P_{O_2} voisin de 10^{-14}

Nous avons vérifié que les points expérimentaux incriminés (essais 1, 3 et 4) ne pouvaient être obtenus que par réduction directe de WO_3 . Par exemple, le mélange $CO - CO_2$ tel que $\log P_{O_2} = -11,820$ ne peut pas oxyder le système à deux phases $WO_2 - WO_{2,72}$, essai 6b, alors qu'il réduit les oxydes de la phase γ ainsi que nous nous en sommes assurés dans des expériences supplémentaires. On peut dès lors déjà penser que la pression partielle d'oxygène $\log P_{O_2} = -14,126$ n'appartient pas au domaine d'existence de la phase à 1 000 °C, et qu'en conséquence les points incriminés ne correspondraient pas à des états d'équilibre véritable. Nous avons pu le vérifier directement de la manière suivante : nous avons réduit WO_3 sous une pression partielle d'oxygène telle que $\log P_{O_2} = -14,126$ jusqu'à la composition $\frac{O}{W} = 2,710$, cette valeur est restée rigoureusement constante pendant 48 h de réaction, et c'est seulement après ce délai que nous avons enfin observé la lente réduction vers WO_2 .

B. — Établissement de l'isotherme à 1 000 °C

$$-\log P_{O_2} \left(\frac{O}{W} \right).$$

De ces premières expériences, nous avons établi un protocole expérimental permettant d'obtenir des résultats reproductibles : il faut soit partir de WO_3 et utiliser des mélanges $CO - CO_2$ suffisamment réducteurs pour que les réactions soient rapides, soit partir de WO_2 mais avec des mélanges dont la pression partielle d'oxygène est suffisamment élevée. Nous constatons, dans ce cas, que les réactions sont également très rapides contrairement aux indications de MOROZOVA et GUETSKINA ⁽²⁾. Nous obtenons $WO_{2,72}$ en quelques heures que ce soit en réduisant WO_3 avec un mélange tel que $\log P_{O_2} = -11,820$ ou en oxydant WO_2 avec un mélange correspondant à $\log P_{O_2} = -11,851$. Mais si la pression partielle d'oxygène est telle que $\log P_{O_2} = -12,894$,

TABLEAU II

N° de l'essai	Composition de l'oxyde soumis à la phase gazeuse	$k = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$	$-\log P_{O_2}$	$\frac{O}{W}$
9	WO ₂	11,54	11,976	2,718 5
10	WO ₂	13,32	11,851	2,719 3
11	WO ₃	0,997	14,126	pénétration dans le domaine WO ₂ + WO _{2,72}
12	WO ₂ + WO _{2,72}	4,012	12,896	2,718 1
13	WO ₃	2,006	13,496	2,719 8
	WO ₃	0,900	14,192	pénétration dans le domaine WO ₂ + WO _{2,72}
	WO ₂ + WO _{2,72}	2,580	13,277	2,718 9
	WO _{2,7189}	1,250	13,906	
		1,190	13,949	
		1,150	13,979	
		1,090	14,026	
		1,060	14,050	
		1,035	14,070	pénétration dans le domaine WO ₂ + WO _{2,72}
	WO ₂ + WO _{2,72}	0,810	14,283	1,999 4
	WO ₂	0,790	14,307	
	(WO _{1,9994})	0,900	14,192	
		0,950	14,144	
		0,997	14,126	
		1,035	14,070	
		1,090	14,026	
		1,150	13,979	
		1,200	13,942	
		1,250	13,906	
		1,290	13,879	pénétration dans le domaine WO ₂ + WO _{2,72}
	WO _{2,72} + WO ₂	3,920	12,914	2,718 9
	WO _{2,7189}	4,850	12,729	
		13,65	11,830	
		14,40	11,784	
		14,85	11,756	
		15,20	11,736	
		15,60	11,714	
		16,15	11,684	
		16,60	11,660	
		17,15	11,636	
		17,86	11,596	
		18,46	11,568	
		18,81	11,552	
		19,50	11,520	pénétration dans le domaine WO _{2,72} — WO _{2,90}

ut 4 jours pour obtenir WO_{2,72} aussi bien en rédui-
nt WO₃ qu'en oxydant WO₂. Ayant obtenu un
yde de la phase γ, nous faisons varier P_{O₂} : pour
aque composition gazeuse, nous attendons 24 h
s'il ne se produit aucune variation de poids à
015 mg près, nous procédons aux opérations
encadrement habituelles. Nous avons constaté
e la vaporisation du produit est relativement
ible, et voisine de 0,150 mg en 1 mois. Nous avons
sumé dans le tableau II les résultats obtenus pour
sotherme à 1 000 °C et porté les points expérimen-
ux sur la figure 3. Nous constatons que l'ensemble
s points expérimentaux des différentes séries
ésente une dispersion suffisamment faible
 $\left(\frac{O}{W}\right) = \pm 0,000\ 9$ pour permettre de conclure
e la phase est pratiquement stœchiométrique.
ette conclusion est entièrement confirmée par les
périences de transfert comme nous le verrons plus
in. De plus, l'examen des résultats obtenus dans

chacun des essais, pris séparément, montre que
lorsque P_{O₂} varie dans le domaine d'existence de

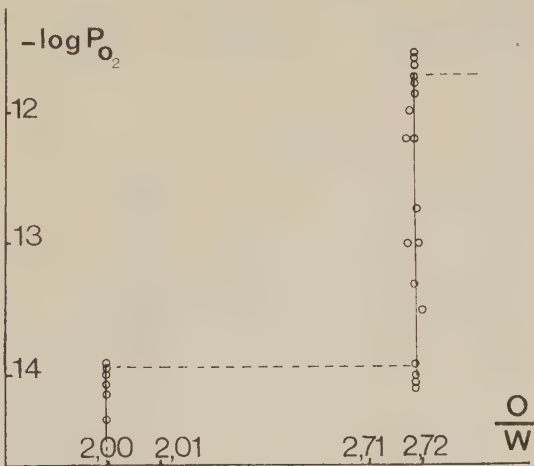


Fig. 3.

la phase γ , la composition des oxydes $\left(\frac{O}{W}\right)$ reste inchangée à $\Delta\left(\frac{O}{W}\right) = \pm 0,0002$ près, ce qui correspond à la sensibilité utile de la thermobalance. On peut donc affirmer que la largeur du domaine d'existence des oxydes $WO_{2,72}$ est certainement inférieure à $\Delta\left(\frac{O}{W}\right) = 0,0004$. La dispersion $\Delta\left(\frac{O}{W}\right) = \pm 0,0009$ dont il est fait mention plus haut est la conséquence de décalages, dont l'origine reste inexpliquée, entre les différentes compositions $\left(\frac{O}{W}\right)$ obtenues pour chacune des séries. La valeur moyenne du rapport $\left(\frac{O}{W}\right)$ est : $\left(\frac{O}{W}\right) = 2,7189$.

Remarquons que cette composition est légèrement inférieure à $\left(\frac{O}{W}\right) = 2,7222$ qui correspond à la structure $W_{18}O_{49}$ proposée par MAGNELI ⁽⁶⁾.

C. — Détermination des pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les systèmes à deux phases.

1) Système $WO_2 - W_{2,72}$ (phase δ — phase γ).

Soit $P_{O_2}^{\delta-\gamma}$, la pression partielle d'oxygène en équilibre avec les mélanges des oxydes WO_2 et $WO_{2,72}$. Nous constatons, série 13, que lorsqu'on impose à la phase γ des P_{O_2} qui diminuent graduellement, on observe une réduction dès que $\log P_{O_2} = -14,070$. Par ailleurs en opérant avec la phase WO_2 , si on augmente progressivement les P_{O_2} , essai 13, on constate une oxydation dès que $\log P_{O_2} = -13,879$. La valeur de P_{O_2} , maximum en équilibre avec WO_2 est nettement supérieure à la valeur de P_{O_2} , minimum en équilibre avec $WO_{2,72}$. L'écart de pression $\Delta \log P_{O_2} = 0,191$, qui ne peut pas s'expliquer par des variations de température, car pour le système à deux phases, $\Delta \log P_{O_2} / \Delta T = 0,017$, est trop important pour qu'on puisse obtenir une valeur de $P_{O_2}^{\delta-\gamma}$ suffisamment précise. Pour la mesurer, nous avons procédé par encadrement à partir de mélanges des oxydes WO_2 et $WO_{2,72}$. Dans le domaine à deux phases, si $P_{O_2} > P_{O_2}^{\delta-\gamma}$, il y a oxydation, si $P_{O_2} < P_{O_2}^{\delta-\gamma}$, il y a réduction. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

$\frac{O}{W}$	Mode de préparation	$\log P_{O_2}^{\delta-\gamma}$
2,126	oxydation de WO_2	$-13,942 < \log P_{O_2}^{\delta-\gamma} < -13,906$
2,378	réduction de $WO_{2,72}$	—
2,668	oxydation de WO_2	—
2,704	réduction de $WO_{2,72}$	—

Nous constatons que quelle que soit la manière de préparer le mélange d'oxydes et quelle que soit la composition globale, les valeurs extrêmes de $P_{O_2}^{\delta-\gamma}$ sont identiques :

$$-13,942 < \log P_{O_2}^{\delta-\gamma} < -13,906$$

Ce résultat est en parfait accord avec celui de G. R. SAINT-PIERRE et coll. ⁽¹²⁾.

2) Domaine $WO_{2,72} - WO_{2,90}$ (phase γ — phase β).

Nous opérons de la même manière que précédemment. Nous obtenons $P_{O_2}^{\gamma-\beta}$ en équilibre avec un système à 2 phases $WO_{2,72} - WO_{2,92}$:

$$-11,736 < \log P_{O_2}^{\gamma-\beta} < -11,684$$

3) Observation d'un phénomène d'équilibre stable.

On voit que certains oxydes de la phase γ en équilibre avec des pressions partielles d'oxygène inférieures à $P_{O_2}^{\delta-\gamma}$. Mais on doit remarquer que ces oxydes ne peuvent pas être obtenus directement par oxydation de WO_2 mais seulement par réduction en partant de la phase γ et en diminuant graduellement P_{O_2} . Ces états d'équilibre, pour lesquels nous n'avons observé aucune évolution durant une série de réaction, correspondent à des états d'équilibre métastable, ainsi qu'on peut le vérifier par exemple de la série 13, tableau II. De la même manière les oxydes observés dans la phase WO_2 pour $P_{O_2} > P_{O_2}^{\delta-\gamma}$ sont également métastables. Ce phénomène qui a été observé par O'BRYAN et PARRAVANO ⁽²⁾ peut être expliqué en invoquant la diffusion de l'oxygène qu'éprouve une phase nouvelle pour apparaître au sein d'une matrice différente.

D. — Étude des surfaces et analyse par rayons X à haute température.

Nous avons essayé de voir si les anomalies observées au cours des essais préliminaires pouvaient être rattachées aux modifications de certaines propriétés physiques de $WO_{2,72}$, surface des échantillons et structure.

a) Évolution des surfaces en fonction du temps de réaction.

Nous avons porté des échantillons de $WO_{2,72}$ à $1\,000^\circ\text{C}$ sous $\log P_{O_2} = -13,748$, durant des temps variables. Nous avons mesuré leur surface

n° de l'essai	Composition	Durée de chauffage à $1\,000^\circ\text{C}$ sous atmosphère $CO - CO_2$ (h)	Surface (cm²)
1	$WO_{2,72} + WO_{2,90}$	4	0,000
2	$WO_{2,72}$	8	0,000
3	$WO_{2,72}$	22	0,000
4	$WO_{2,72}$	50	0,000
5	$WO_{2,72}$	70	0,000
6	$WO_{2,72}$	94	0,000

adsorption de krypton suivant la méthode BET. Avant de mesurer sa surface, chaque échantillon a été préalablement dégazé sous vide à 450 °C pendant 15 h. Les résultats obtenus ont été réunis dans le tableau ci-dessous.

Nous ne constatons donc aucune variation importante de la surface au cours du temps.

b) Examen aux rayons X à haute température.

La détermination des distances interréticulaires peut nous permettre de mettre en évidence des modifications de structure. D'autre part, il nous a paru utile de connaître la forme cristalline de $\text{WO}_{2,72}$ que nous obtenions par réduction de WO_3 à 1 000 °C. En effet selon GUERRASSIMOV et VASSILIEVA (^{8, 9, 10}), la réduction de WO_3 conduit à des sous oxydes dont la structure dépend de celle du trioxyde de départ. Il existe 3 formes de WO_3 :

— WO_3 I monoclinique stable de la température ambiante à 720 °C.

— WO_3 II tétragonal ou rhomboédrique de 740 °C à 1 100 °C.

— WO_3 III cubique au-dessus de 1 100 °C.

Les expériences de ces auteurs faites entre 600 et 900 °C montrent que le $\text{WO}_{2,72}$ I obtenu par réduction

de WO_3 I n'est pas le même que le $\text{WO}_{2,72}$ II obtenu par réduction de WO_3 II. De plus, à une température fixée, les pressions d'oxygène en équilibre avec ces oxydes diffèrent suivant qu'il s'agit de la forme I ou de la forme II.

Le dispositif expérimental utilisé a déjà été décrit (²³).

Nous déterminons au préalable le diagramme relatif à WO_3 . Nous vérifions qu'il s'agit bien de WO_3 I monoclinique. Puis après avoir fait circuler le mélange $\text{CO} - \text{CO}_2$ tel que $\log P_{\text{O}_2} = -13,748$ pendant 1 h sur le WO_3 porté à 1 000 °C, nous obtenons un diagramme absolument différent de celui de WO_3 I. Nous laissons circuler le mélange oxydo-réducteur pendant 70 h sans que nous observions la moindre modification de ce diagramme. Nous remplaçons alors le mélange $\text{CO} - \text{CO}_2$ par de l'azote et nous arrêtons le chauffage du four. Quand celui-ci est froid, 8 h après, nous constatons que le diagramme est toujours le même : il se rapporte à $\text{WO}_{2,72}$ I monoclinique (tableau III) et non à $\text{WO}_{2,72}$ II (tableau III bis). En conclusion il apparaît que l'étude des surfaces et de la structure aux rayons X à haute température ne nous apporte donc aucun élément permettant d'interpréter les phénomènes observés (§ II-A).

TABLEAU III

MAGNELI (²²)			PERRACHON (¹³)		Nos résultats	
<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I₁</i>	<i>d</i>	Intensité	<i>d</i>	Intensité
010	3,78	100	3,72	T. forte	3,72	T. forte
103	3,73	50	3,70	moyenne	—	—
{ 011 502	3,63	55	3,62	moyenne	3,60	moyenne
{ 111 210	3,44	55	3,41	moyenne	—	—
503	3,40	40	3,40	moyenne	—	—
104	3,39	50	3,36	moyenne	3,36	forte
203	3,25	15	—	—	3,22	faible
004	3,17	30	3,16	moyenne	3,14	moyenne
504	3,02	15	—	—	3,025	faible
603	2,958	15	—	—	2,94	faible
402	2,937	15	—	—	2,90	faible
{ 411 501	2,910	40	2,900	faible	2,89	moyenne
305	2,800	15	—	—	—	—
600	2,759	15	—	—	2,76	faible
405	2,743	35	—	—	2,73	moyenne
113	2,654	55	—	—	2,63	moyenne
512	2,620	50	2,620	faible	2,60	moyenne
{ 513 114	2,522	50	2,524	faible	2,51	moyenne
014	2,428	30	2,427	faible	—	—
511	2,305	40	—	—	2,29	moyenne
415	2,218	30	2,218	faible	2,21	moyenne
904	2,002	20	2,000	faible	1,99	faible
901	1,939	20	—	faible	1,93	faible
020	1,888	65	1,889	faible	1,88	moyenne
206	1,865	25	1,864	faible	1,864	faible
007	1,810	20	—	faible	—	—
{ 10.0.5 914	1,770	25	—	—	1,774	faible

TABLEAU III bis

VASSILIEVA (9)
WO_{2,72} II

d	I/I ₀	d	I/I ₀
3,79	100	2,755	100
3,74	100	2,67	20
3,66	100	2,697	50
3,57	20	2,544	50
3,419	100	2,442	70
3,221	70	2,389	10
3,08	70	2,320	30
2,987	90	2,23	70
2,921	90	2,013	50
2,821	10	1,945	50

Nous pensons que la formation des oxydes de composition anormale observés est due au fait que la montée en température s'effectue pendant que le mélange oxydo-réducteur CO — CO₂ circule dans le tube laboratoire au-dessus de WO₃ lorsque la température est inférieure à 1 000 °C, et en quantité d'autant plus importante que le mélange CO — CO₂ est plus réducteur. Il reste alors à admettre que les grains de WO₂ noyés dans l'oxyde sont particulièrement difficiles à oxyder. Cette explication semble confirmée par le fait que nous n'avons jamais plus obtenu de tels phénomènes lorsque la montée en température de l'échantillon s'effectuait en atmosphère inerte.

III. — Étude de la phase WO_{2,90} (phase β).

A. — Étude du système monophasé WO_{2,90}.

L'étude thermogravimétrique de la phase β est rendue difficile par le fait que cet oxyde subit une vaporisation importante. Il était donc nécessaire, afin de pouvoir utiliser notre méthode gravimétrique, de déterminer au préalable avec précision les vitesses de vaporisation. Pour ce faire, nous envoyons sur un échantillon de WO₂ un mélange oxydo-réducteur dont le P_{O₂} est en équilibre avec un oxyde de la phase WO_{2,90}. Après une augmentation de poids, nous enregistrons une perte linéaire correspondant à la vaporisation de 105.10⁻⁶ g/jour pour nos conditions expérimentales. Pour éliminer le plus possible les corrections dues à la vaporisation, nous n'avons, la plupart du temps, déterminé qu'un seul point expérimental pour chaque essai : nous envoyons le mélange oxydo-réducteur choisi sur l'oxyde de départ, qui peut être WO₂, WO_{2,72} ou WO₃, puis, quand l'équilibre est atteint, c'est-à-dire quand la perte de poids est égale à celle qui devrait être due à la seule vaporisation, nous analysons l'oxyde comme précédemment. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV et porté sur la figure 4. L'ensemble des points expérimentaux des différents essais

présente une dispersion suffisamment faible pour que $\Delta\left(\frac{O}{W}\right) = \pm 0,0009$ pour qu'on puisse déjà affirmer que la phase β, tout comme la phase γ, est pratiquement stœchiométrique. De plus, dans chacune des séries prises séparément, la dispersion ne dépasse pas $\Delta\left(\frac{O}{W}\right) = \pm 0,0002$ et l'on peut conclure comme plus haut que la largeur du domaine d'existence de la phase β est inférieure à $\Delta\left(\frac{O}{W}\right) = 0,0004$. La valeur moyenne $\left(\frac{O}{W}\right) = 2,8989$ est très proche du rapport 2,9000 correspondant à la structure WO_{2,90} proposée par MAGNELI (7).

TABLEAU IV

N°	Produit de départ	— log P _{O₂}	$\frac{O}{W}$
1	WO ₃	11,544	2,899 ₄
2	WO ₂	11,082	2,900 ₀
3	WO ₂	11,340	2,897 ₆
4	WO ₃	11,684	2,900 ₀
5	WO _{2,90}	10,711	2,900 ₀
	WO _{2,72}	11,082	2,897 ₁
	WO _{2,90}	13,748	2,719 ₀
6	WO _{2,72}	10,711	2,897 ₁
	WO _{2,72}	11,082	2,897 ₁
	WO _{2,90}	11,340	—
7	—	11,660	—
	—	11,684	—
	WO _{2,90}	10,219	2,978 ₂
8	WO _{2,90}	10,553	2,976 ₀
	WO _{2,98}	air	2,999 ₁
	WO ₃	10,553	2,976 ₀
9	WO ₃	10,711	2,974 ₀
10	WO ₃	10,711	2,973 ₅
11	WO _{2,90}	(CO ₂ pur)	2,979 ₃
12	WO _{2,72}	10,811	2,900 ₀

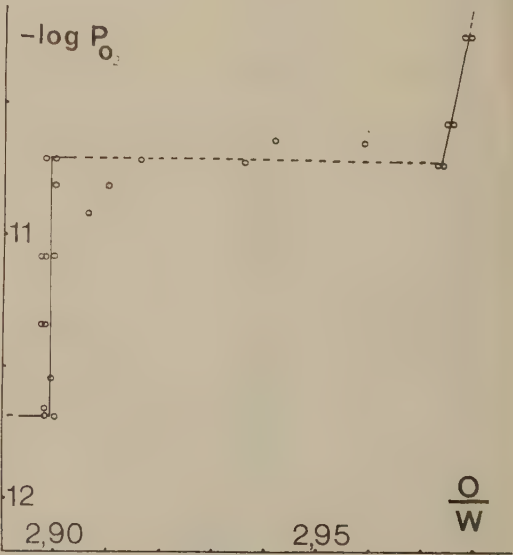
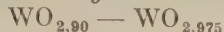


Fig. 4.

Nous constatons que les oxydes obtenus pour $-10,711 < \log P_{O_2} < -10,219$ ont des compositions telles que $2,973\,5 < \frac{O}{W} < 2,978\,2$ ce qui correspond à la phase α' de composition $WO_{2,975}$ proposée par HÄGG et MAGNELI ⁽⁵⁾ puis confirmée par GADO ⁽²⁴⁾.

B. — Étude du système à deux phases



Mise en évidence d'un nouveau type de phénomènes.

Nous constatons que $WO_{2,90}$ s'oxyde si $\log P_{O_2} > -10,628$ et que $WO_{2,975}$ se réduit si $\log P_{O_2} < -10,811$. Ces résultats ne nous permettent donc pas de déterminer avec précision la pression partielle d'oxygène $P_{O_2}^{\beta-\alpha'}$ en équilibre avec le système à deux phases $WO_{2,90} - WO_{2,975}$. Nous avons procédé comme plus haut (§ II C 1), par encadrement, en utilisant des mélanges d'oxydes de compositions globales variables, comprises dans ce domaine à deux phases.

Au cours de ces expériences, nous avons mis en évidence un nouveau type de phénomène qui se caractérise par les faits suivants : nous préparons un mélange à deux phases en oxydant $WO_{2,90}$ par du CO_2 pur jusqu'à la composition globale $WO_{2,910}$; puis nous imposons un P_{O_2} tel que $\log P_{O_2} = -10,711$, pression partielle qui est en équilibre avec un oxyde de la phase β (tableau IV, série 4) et avec un oxyde de la phase α' (tableau IV, série 9), ce qui peut s'expliquer par le phénomène déjà observé au § II C 3. Nous enregistrons alors une lente oxydation jusqu'à la composition $\frac{O}{W} = 2,916\,0$.

Nous vérifions que l'état obtenu est un état d'équilibre véritable car il peut être aussi bien obtenu par oxydation que par réduction. Une expérience identique effectuée avec la même pression partielle d'oxygène nous a fourni un solide de composition globale $\frac{O}{W} = 2,936\,0$. Nous voyons donc que pour la même valeur de P_{O_2} , il est possible d'obtenir des oxydes de compositions globales différentes : $WO_{2,90} - WO_{2,9160} - WO_{2,9360}$ et $WO_{2,9740}$. Les résultats sont certes étonnants, cependant, on pourrait les interpréter en admettant que $\log P_{O_2}^{\beta-\alpha'} \neq -10,711$ et en faisant intervenir des fluctuations de température. Mais cette explication n'est pas satisfaisante car nous avons observé des phénomènes identiques pour d'autres valeurs de P_{O_2} . En particulier, ayant imposé à $WO_{2,90}$ une pression partielle d'oxygène telle que $\log P_{O_2} = -10,628$, nous avons observé une oxydation, non en oxyde α' comme on pouvait s'y attendre, mais seulement jusqu'à la composition $\frac{O}{W} = 2,947\,0$.

Un autre essai effectué dans les mêmes conditions a permis d'atteindre la composition $\frac{O}{W} = 2,956\,0$.

D'autre part en réduisant la phase α' avec des mélanges gazeux tels que $\log P_{O_2} = -10,811$ et

$\log P_{O_2} = -10,911$ nous n'avons pas formé des oxydes de la phase β mais des solides de compositions globales égales respectivement à $\frac{O}{W} = 2,910\,0$ et $\frac{O}{W} = 2,906\,0$. Il convient de souligner que chacun des produits a été obtenu par oxydation et par réduction, et se trouve en conséquence en état d'équilibre véritable. Dans tous les cas, les réactions sont très lentes et il a fallu 15 jours environ pour obtenir chacun des points expérimentaux. Force est donc d'admettre que pour $-11,082 < \log P_{O_2} < -10,553$ à une même valeur de P_{O_2} peut correspondre toute une série d'oxydes de compositions globales différentes. Ce sont là des phénomènes que nous avons déjà observé avec le système U — O et discuté en détail dans un article antérieur ⁽²⁵⁾. Rappelons seulement qu'il est peut-être possible de les interpréter à partir de la théorie des petits systèmes de T. HILL ⁽²⁶⁾.

Ce comportement particulier des oxydes de tungstène entre les compositions $\frac{O}{W} = 2,90$ et $\frac{O}{W} = 2,975$

ne nous a pas permis de préciser la valeur de $P_{O_2}^{\beta-\alpha'}$ et de vérifier l'existence d'une phase $WO_{2,96}$ indiquée par E. GEBERT et R. J. ACKERMANN ⁽²⁷⁾. Il apparaît cependant que si cette phase existe à 1 000 °C, elle doit avoir un domaine de P_{O_2} extrêmement faible.

IV. — Détermination des limites des phases γ et β par la méthode de transfert d'oxygène.

Nous avons vérifié les valeurs des compositions limites des phases γ et β par la méthode de transfert d'oxygène entre des oxydes de tungstène, en utilisant le protocole expérimental mis au point précédemment ⁽¹⁷⁾. Une thermobalance permet de suivre les variations de poids de celui des oxydes en présence qui, en fin de transfert, doit avoir la composition limite cherchée, sous réserve qu'un certain nombre de conditions strictes soient satisfaites. Il est ainsi possible de suivre la cinétique de la réaction, de savoir si l'équilibre thermodynamique est bien atteint, et de déterminer cette composition limite, sans avoir à tremper ni à analyser ultérieurement l'échantillon.

A. — Détermination de la limite inférieure de l'oxyde $WO_{2,72}$ (phase γ)

Le transfert s'effectue entre :

a) 1 g environ de WO_3 ou d'un oxyde de la phase γ , dont nous suivons les variations de poids et que nous dénommerons (I), et

b) 10 g de mélanges de $WO_{2,72}$ et de WO_2 , de composition globale $WO_{2,30}$ que nous dénommerons (II). (I) et (II) sont placés dans la zone d'homogénéité de température du four afin que leurs températures respectives θ_1 et θ_2 soient très voisines

(fig. 5). La présence d'une légère différence de température $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$ est toutefois nécessaire. De plus, le signe de $\Delta\theta$ est capital; c'est de lui que dépend la réussite du transfert. Si le signe de $\Delta\theta$ n'est pas convenable, l'oxyde (I) se réduira et pénétrera dans le domaine à deux phases $\text{WO}_2 - \text{WO}_{2,72}$; si le signe est bon, l'oxyde (I) restera au contraire dans le domaine de la phase γ et atteindra finalement une composition très voisine de celle de la limite cherchée. La thermobalance permet de suivre l'évolution du poids de (I) et en conséquence de choisir une position des nacelles telles que le signe de $\Delta\theta$ soit convenable.

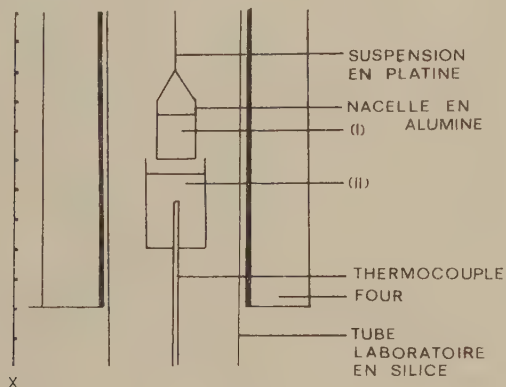


Fig. 5.

Les résultats précédents (§ II B) et ceux présentés plus loin montrent que la phase γ est pratiquement stœchiométrique; les isothermes $P_{\text{O}_2}(\text{O/W})$ sont donc verticales dans ce domaine à une phase, si bien que la composition de (I) en fin de transfert sera pratiquement celle de la limite cherchée.

La montée en température est effectuée en présence d'azote sous une pression de 200 mm Hg, ce qui évite pratiquement toute évaporation des oxydes. Lorsque la température de travail est atteinte, nous ajoutons une petite quantité d'un mélange gazeux oxydo-réducteur afin de faciliter le transfert.

Contrairement à ce qui se passe avec les oxydes de fer ⁽²⁸⁾ les mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$ se sont montrés beaucoup plus favorables que les mélanges $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$; partant de WO_3 , le poids de la nacelle se stabilise en 5 h dans le premier cas ($P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 80$ mm Hg), alors qu'il en faut plus de 30 en présence de 20 mm de vapeur d'eau. Nous avons donc utilisé les mélanges $\text{CO} - \text{CO}_2$, ce qui présente en outre l'avantage de pouvoir dessécher l'atmosphère de la balance avec du P_2O_5 . Dans tous les cas, nous n'admettons que l'équilibre est atteint que lorsque le poids de (I) reste constant durant 24 h, à 0,015 mg près. Nous trempions alors les produits en faisant coulisser le four, tout en faisant le vide dans l'enceinte de la balance de manière à empêcher toute réaction ultérieure entre les oxydes et la phase gazeuse. Nous vérifions que pendant toutes ces opérations le poids de l'échantillon reste constant. Nous déterminons ensuite le poids de l'oxyde comme précédemment. Nous avons multiplié les expériences, de manière à contrôler la reproductibilité des résultats, celle-ci

est excellente. Nous obtenons pour la limite inférieure les valeurs de O/W suivantes :

	1 000 °C	900 °C
	2,719 6	2,718 9
	2,718 2	2,719 1
	2,719 9	
	2,720 8	
moyenne	2,719 6	2,719 0

B. — Détermination de la limite supérieure de la phase γ .

Dans ce cas, le système I est constitué, soit d'oxyde de la phase γ , soit de WO_2 . Le système est un mélange de $\text{WO}_{2,72}$ et $\text{WO}_{2,90}$ de composition globale $\text{O/W} = 2,80$. Nous obtenons pour la limite supérieure les valeurs suivantes :

	1 000 °C	900 °C
	2,721 7	2,720 1
	2,722 2	2,720 3
	2,722 8	
	2,723 0	
moyenne	2,722 4	2,720 2

L'ensemble de ces résultats semble indiquer un petit domaine d'existence de la phase γ , dont la largeur se montre très voisine de la dispersion des points obtenus pour les différentes isothermes $P_{\text{O}_2}(\frac{\text{O}}{\text{W}})$ à 1 000 °C. Nous pouvons donc en déduire que la méthode de transfert confirme entièrement notre conclusion antérieure, que la phase γ est bien stœchiométrique.

C. — Détermination des limites de la phase β .

Nous avons procédé de la même manière que pour la phase γ . Nous avons porté les résultats dans le tableau suivant :

	Composition O/W de départ		Composition O/W de l'oxyde (I) après transfert
	(I)	(II)	
limite inférieure	3,000 ₀	2,800 ₀	2,897 ₀
limite supérieure	2,898 ₀	2,950 ₀	2,898 ₀
	—	—	2,901 ₂
			2,904 ₀

Ces résultats expérimentaux nous permettent d'affirmer que l'oxyde β est lui aussi pratiquement stœchiométrique, ce que l'on vérifie d'ailleurs avec plus de précision en traçant l'isotherme $-\log P_{\text{O}_2}(\text{O/W})$.

Conclusion.

La méthode des équilibres physico-chimiques entre oxydes et phase gazeuse oxydo-réductrice $\text{O} - \text{CO}_2$ a été appliquée aux oxydes de tungstène à 1 000 °C. Cette méthode, perfectionnée antérieurement par l'emploi d'une thermobalance et de pompes à sels fondus WÖSTHOFF^(18, 15) nous a permis de montrer que les oxydes γ et β , longtemps considérés comme non stœchiométriques, ont en fait un domaine d'homogénéité extrêmement étroit. Leurs compositions sont très proches de celles proposées par MAGNELI, $\text{W}_{18}\text{O}_{42}$ pour la phase γ et $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ pour la phase β . Nous avons mis en évidence l'extrême lenteur de certaines réactions, ce qui a pu conduire des auteurs, ne pouvant contrôler avec suffisamment de précision les états d'équilibre observés, à des résultats imprécis. De plus, nous avons mis en évidence des phénomènes inattendus, déjà observés avec d'autres oxydes et pour lesquels il n'existe pas encore d'interprétation entièrement satisfaisante.

Ces résultats ont été entièrement confirmés par des expériences de transfert d'oxygène entre oxydes de tungstène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) O. GLEMSER et H. SAUER. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1943, **252**, 144.
- 2) M. P. MOROZOVA et L. L. GUETSKINA. — *Vestnik Lening. Univ.*, 1952, **22**, 128.
- 3) M. F. MARION et M^{me} C. CHOAIN-MAURIN. — *Chimie et Industrie*, 1962, **88** (n° 5), 483.
- (4) A. GULBRANSEN, K. F. ANDREW, P. E. BLACKBURN, T. P. COPAN et A. MERLIN. — *WADC-TR*, 1960, **59**, 575.
- (5) G. HÄGG et A. MAGNELI. — *Ark. Kemi*, 1944, **19 A**, 1.
- (6) A. MAGNELI. — *Ark. Kemi*, 1949, **1**, 223.
- (7) A. MAGNELI. — *Ark. Kemi*, 1949, **1**, 513.
- (8) J. I. GUERASSIMOV et I. A. VASSILIEVA. — *J. chem. Phys.*, (Fr.), 1959, **56**, 31.
- (9) I. A. VASSILIEVA, J. I. GUERASSIMOV et J. P. SIMANOV. — *J. chem. Phys.* (U.R.S.S.), 1957, **31**, 682 et 1960, **34**, 1811.
- (10) T. N. REZOUKHINA, J. I. GUERASSIMOV et J. P. SIMANOV. — *Bull. Univ. Moscou*, 1946, **6**, 163.
- (11) R. GRIFFIS. — *J. electrochem Soc.*, 1959, **106**, 418.
- (12) G. R. ST PIERRE, W. T. EBIHARA, M. J. POOL et R. SPEISER. — *Trans. AIME*, 1962, **224**, 259.
- (13) G. PERRACHON. — *Thèse*, Lyon, 1965.
- (14) P. GERDANIAN. — *Thèse*, Paris, 1964.
- (15) P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 171.
- (16) P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1018.
- (17) A. KOTLAR, P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 628.
- (18) K. K. KELLEY. — *Bureau of Mines. Bulletins* n°s 476 et 477.
- (19) National Bureau of Standard. Selected values of chemical Thermodynamics properties; circular n° 500.
- (20) H. M. O'BRYAN Jr et G. PARRAVANO. — *Reactivity of solids*, p. 256, Elsevier.
- (21) R. UEDA et T. ICHINOKAWA. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 563.
- (22) A. MAGNELI, G. ANDERSON, B. BLONBERG et L. KIHLBORG. — *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 1998.
- (23) A. PIALOUX et M. DODÉ. — *Revue Hautes températures*, 1965, **2**, 319.
- (24) P. GADO. — *Acta crystallogr.*, 1963, **16**, Part. 13, A 182.
- (25) A. KOTLAR, P. GERDANIAN et M. DODÉ. — *J. Chim. phys.*, 1967, **64**, 862.
- (26) T. HILL. — *Thermodynamics of Small systems*, part I, W. A. Benjamin New York.
- (27) E. GEBERT et R. J. ACKERMANN. — *Inorganic Chemistry*, 1956, **5**, 136.
- (28) M. F. MARION. — *Doc. Metallurg.*, 1955, **24**, 87.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*.

Dépôt légal 2^e trimestre 1969. — N° 2392.

IMPRIMERIE DURAND — 28-LUISANT.

